

Docket No.: OMY-0032

(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Hisao KAMO

Application No.: 10/696,307

Filed: October 30, 2003

For: COLOR DEVELOPING SOLUTION OF

SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC

PHOTOSENSITIVE MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD OF COLOR

DEVELOPING SOLUTION

Examiner: Not Yet Assigned

Confirmation No.: 6574

Art Unit: 1756

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

MS Patent Application Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

Country	Application No.	Date
Japan	2002-318712	October 31, 2002

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: March 16, 2004

Respectfully submitted,

Lee Cheng

By

Registration No.: 40,949

RADER, FISHMAN & GRAUER PLLC

1233 20th Street, N.W., Suite 501

Washington, DC 20036

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2002年10月31日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-318712

[ST. 10/C]:

[JP2002-318712]

出 願 人
Applicant(s):

中外写真薬品株式会社

2003年11月12日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



【書類名】

特許願

【整理番号】

02CA008

【あて先】

特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】

千葉県松戸市根本192番地 中外写真薬品株式会社内

【氏名】

加茂 久男

【特許出願人】

【識別番号】

000211097

【氏名又は名称】

中外写真薬品株式会社

【代理人】

【識別番号】

100104215

【弁理士】

【氏名又は名称】

大森 純一

【選任した代理人】

【識別番号】

100104411

【弁理士】

【氏名又は名称】 矢口 太郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

069085

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料の発色現像液および発色現像液の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 発色現像主薬を含み p H>7 である第1の処理液と、

アルカリ剤とpKaが9以上12以下の化合物を少なくとも一種含み、pH<13.5である第2の処理液と

から構成されることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の発色現像 液。

【請求項2】 前記第1の処理液はp-フェニレンジアミン系発色現像主薬を0.1~2mol/l含有することを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の発色現像液。

【請求項3】 前記第1の処理液は、p-フェニレンジアミン系発色現像主薬に対して、下記化合物群(A)から選ばれる少なくとも一種の強酸イオンのモル比が1未満となることを特徴とする請求項1又は2に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の発色現像液。

化合物群 (A)

硫酸イオン

塩素イオン

硝酸イオン

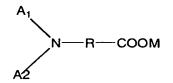
p-トルエンスルホン酸イオン

スルホン酸イオン

【請求項4】 前記第2の処理液において、前記p K aが9以上12以下の化合物が下記一般式(I)~(I I I)のいずれかに示される化合物であることを特徴とする請求項 $1\sim3$ のうちいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の発色現像液。

一般式(I)

【化1】



式中、A1、A2は水素又は炭素数 $1\sim6$ の分岐及び直鎖のアルキル基を示し、A1及びA2はRと連結して複素環を形成しても良い。

Rは炭素数 $1\sim10$ の分岐,直鎖及び環状のアルキレン基を示し、該アルキレン基は、炭素数 $1\sim3$ のアルキル基、-OH、-NH $_2$ 、-SH、-PO $_3$ M $_2$ 、-COOH、アリール基、インドール基、グアニジノ基で置換されても良い。

また該フェニル基は一部〇H基で置換されても良い。該アルキレン基と該置換 基は一〇一、一S一で連結されても良い。Mは水素又はアルカリ金属である。

一般式(II)

【化2】

$$\left(\begin{array}{c}
R4 \\
R5
\end{array}\right) N
\left(\begin{array}{c}
R1 - N \\
B
\end{array}\right) P
\left(\begin{array}{c}
R2 - L
\end{array}\right) R3
\left(\begin{array}{c}
R6 \\
R7
\end{array}\right) n$$

式中、R1、R2は炭素数1~8の分岐及び直鎖のアルキレン基を示し、該アルキレン基は、-OH、-NH9で置換されてもよい。

R3は炭素数1~8の分岐、直鎖及び環状のアルキレン基又は、アルカントリイル基を示し、該アルキレン基又は、該アルカントリイル基は、-OH、-NH2で置換されてもよい。

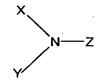
R4、R5、R6、R7は水素または炭素数1~8の分岐、直鎖及び環状のアルキル基、もしくはアリール基を示し、該アルキル基、該アリール基は-COOM、-OH、-PO3M2で置換されても良い。

Bは水素または炭素数1~4の分岐、直鎖のアルキル基を示し、該アルキル基は-OH、-COOM、アリール基、-PO₃M₂で置換されても良い。

LはSまたはOを表す。p 及び $q=0\sim4$ を表す。 $m+n=1\sim3$ を示す。また、M は水素又はアルカリ金属である。

一般式(III)

【化3】



式中X、Y、Zは水素Yは炭素数 $1\sim8$ の分岐及び直鎖のYルキル基を示し、該Yルキル基は-C O O M、-O H、-O H H $_2$ 、-O H、-P O $_3$ M $_2$ 、 $_2$ アリール基で置換されても良い。また、該Y リール基は-O H で置換されても良い。また、式中X、Y、Y は 互いに結合して環を形成しても良い。また、Y M は水素Y は Y ルカリ金属である。

【請求項5】 前記第2の処理液は、前記化合物(I)~(III)の少なくとも一つを0. 0.7~2 mol/1含むことを特徴とする請求項<math>1~4のうちいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の発色現像液。

【請求項6】 前記第1の処理液は、前記発色現像主薬をハロゲン化銀カラー写真感光材料に対して0.01~0.5 m o 1/m²の割合で供給することを特徴とする請求項1~5のうちいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の発色現像液。

【請求項 7】 前記第 1 の処理液は、前記 p-7 ェニレンジアミン系発色現像主薬を前記感光材料に 0 . 0 $1\sim0$. 5 m o 1/m 2 を供給することを特徴とする請求項 $1\sim6$ のうちいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の発色現像液。

【請求項8】 請求項1~7のいずれか1項に記載の発色現像液の製造方法であって、

前記p-フェニレンジアミン系発色現像主薬の酸付加物の水溶液に中和剤を添加して前記強酸イオンと反応させる工程と、前記反応により得られる反応物を析出除去させる工程と

を含むことを特徴とする発色現像液の製造方法。

【請求項9】 前記中和剤の添加量は、前記発色現像主薬に付加している酸の 0.5~2.5倍モルであることを特徴とする請求項8に記載の発色現像液の製造方法。

【請求項10】 前記強酸イオン濃度は前記発色現像主薬の1倍モル未満とすることを特徴とする請求項8に記載の発色現像液の製造方法。

【請求項11】 前記p-フェニレンジアミン系発色現像主薬の酸付加物の水溶液に前記発色現像主薬に付加している酸の0.5~2.5倍モルの中和剤を添加し、前記反応により得られる反応物を析出除去させることによって製造される発色現像用処理剤。

【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1\]$

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えばデジタル画像処理等に用いられるハロゲン化銀カラー写真感 光材料処理用の発色現像液に関する。

[00002]

【従来の技術】

近年、インクジェットプリンターの画質向上に伴い、ハロゲン化銀カラー写真感光材料(以下、感材ともいう)の現像処理では、デジタルデータから銀塩印画紙(銀塩ペーパー)へのプリント及び銀塩フィルムから様々なメディアへのデジタルデータ変換が可能となってきている。

[0003]

このようなデジタルデータからのプリント又は写真感材の現像画像のデジタル 化等、様々な現像処理を行うために、近年デジタルミニラボが普及しつつあるが 、感材の処理装置の小型化、処理の迅速化及び処理後の廃液量の低減化等の要望 が生じている。

[0004]

一般に、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の現像工程は、発色現像工程、漂白 、漂白定着若しくは定着工程、リンス工程(水洗を含む)及び乾燥工程等からな っている。現在では様々な感材が開発され、様々な自動現像機(以下、自現機ともいう)が用いられているが、そこで用いられている方法としては、各処理液を充填したタンクと処理槽を設け、搬送手段により感材を搬送しつつ、各処理槽で処理を行うという方法が一般的である。

[0005]

このうち、発色現像工程では、主に発色現像主薬とアルカリ剤からなる発色現像液を用いて処理を行っている。つまり、発色現像主薬により感材中の銀が還元、析出されると同時に、発色現像液が酸化され、それにより感材中のカプラーと反応することにより色素を形成して画像を得ることができる。このとき、一つの液中に発色現像主薬とアルカリ剤とを混合して用いることが多い。(一液処理)しかし、このような方法では、発色現像処理を迅速化するために発色現像処理液を濃厚化したり、高アルカリ性にすることが多く、それにより空気酸化を受けやすく液の安定性を維持できないと言う問題がある。また、使用する発色現像処理液の量も多いため、廃液量も多く、環境面でも問題となっている。

[0006]

このような様々な問題を解決するために多様な処理方法が提案されているが、 とくに要望の高い方法として、感材の画像形成面(乳剤面ともいう)上に塗布装 置により直接発色現像処理液を塗布する塗布法が挙げられる。特に、発色現像処 理を迅速に行うために、使用する発色現像処理液量を必要最低限供給する方法(以下ドライ方法ともいう)では、廃液量が大幅に削減できるので、コスト面及び 環境面においても好ましい。

[0007]

しかしながら、従来の一液処理の発色現像液を塗布すると、現像主薬濃度を高 濃度に維持することが難しく、充分な画像を得ることができない。充分な画像濃 度を得るためには大量に液を塗布する必要があり、廃液が大量に排出されてしま い、ドライ処理とはとても言えない。また感材へ均一に浸透させることが難しい ため、画像がムラになるという問題が生じてしまう。

[0008]

そこで、このような問題を解消するために、特開平2-203338では発色

現像主薬とアルカリ剤とを分けて処理槽での含浸処理を行う方法が記載されている(2液含浸法)

また、特開平9-90579、90580及び90581等では、低pHの発色現像主薬を含む液とアルカリ剤とを2液に分け、それぞれの液を個別に感材の画像形成面上に塗布する方法が記載されている(2液塗布法)。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような方法を用いて処理を行っても、いわゆる写真業界基準となっているC41プロセスによる仕上りと同等の画像を種々様々な感材から得ることができない。仮に種々様々な感材から均一な画像を得ようとすると感材に応じて塗布量を調整する必要があるなど、作業性が悪くなるという問題がある

[0010]

種々様々な感材を塗布量一定で処理した場合、アンダーで露光したフィルム及びオーバーで露光したフィルムの画像再現性が極端に低下する問題があり、高濃度部及び低濃度部の階調が消失してしまう。この様な状態で処理した感材はデジタルデータ化して、画像処理を行っても階調は復元出来ず、仕上がり品質を著しく低下する問題が残る。

$[0\ 0\ 1\ 1]$

本発明は上記事情に基づきなされたものであり、種々様々な感材に対応可能で、かつその作業性も向上し、得られる画像の画質そのものも向上することが可能なハロゲン化銀カラー写真感光材料の発色現像液を提供することを目的とする。

$[0\ 0\ 1\ 2]$

【課題を解決するための手段】

上記目的は以下の手段により達成された。

[0013]

すなわち、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の発色現像液は、発色現像主薬を含み p H>7である第1の処理液と、アルカリ剤と p K a が 9 以上 1 2 以下の化合物を少なくとも一種含み、 p H<13.5である第2の処理液とを含

むことを特徴とする。

[0014]

前記第1の処理液はp-フェニレンジアミン系発色現像主薬を $0.1\sim 2$ m o 1/1含有することを特徴とする。

[0015]

前記第1の処理液は、p-フェニレンジアミン系発色現像主薬に対して下記化合物群(A)から選ばれる少なくとも一種の強酸イオンがそのモル比において、1未満となる事を特徴とする。

[0016]

化合物群(A)

硫酸イオン

塩素イオン

硝酸イオン

pートルエンスルホン酸イオン

スルホン酸イオン

前記第2の処理液において、前記pKaが9以上12以下の化合物を含みpH 13.5以下であることを特徴とする。

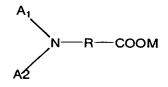
 $[0\ 0\ 1\ 7]$

更に、前記第2の処理液において、前記pKaが9以上12以下の化合物が下記一般式(I)~(III)に示される化合物であることを特徴とする。

[0018]

一般式(I)

【化4】



[0019]

式中、A1、A2は水素又は炭素数1~6の分岐及び直鎖のアルキル基を示し

、A1及びA2はRと連結して複素環を形成しても良い。

[0020]

Rは炭素数 $1\sim10$ の分岐,直鎖及び環状のアルキレン基を示し、該アルキレン基は、炭素数 $1\sim3$ のアルキル基、- O H、- N H $_2$ 、- SH、- P O $_3$ M $_2$ 、- C 00H、アリール基、インドール基、グアニジノ基で置換されても良い。また該フェニル基は一部 O H 基で置換されても良い。該アルキレン基と該置換基は- O - 、- S - で連結されても良い。Mは水素又はアルカリ金属である。

[0021]

一般式(II)

【化5】

$$\left(\begin{array}{c}
R4 \\
R5
\end{array}\right) N
\left(\begin{array}{c}
R1 - N \\
B
\end{array}\right) P
\left(\begin{array}{c}
R2 - L
\end{array}\right) R3
\left(\begin{array}{c}
R6 \\
R7
\end{array}\right) n$$

[0022]

式中、R1、R2は炭素数 $1\sim8$ の分岐及び直鎖のアルキレン基を示し、該アルキレン基は、-OH、-NH2で置換されてもよい。

[0023]

R3は炭素数1~8の分岐、直鎖及び環状のアルキレン基又は、アルカントリイル基を示し、該アルキレン基又は、該アルカントリイル基は、-OH、-NH2で置換されてもよい。

[0024]

R4、R5、R6、R7は水素または炭素数 $1\sim8$ の分岐、直鎖及び環状のアルキル基、もしくはアリール基を示し、該アルキル基、該アリール基は-COOM、-OH、-PO $_3$ M $_2$ で置換されても良い。

[0025]

Bは水素または炭素数 $1 \sim 4$ の分岐、直鎖のアルキル基を示し、該アルキル基は-OH、-COOM、アリール基、 $-PO_3M_2$ で置換されても良い。LはSまたはOを表す。

[0026]

p及 $Vq=0\sim4$ を表す。 $m+n=1\sim3$ を示す。

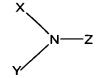
[0027]

また、Mは水素又はアルカリ金属である。

[0028]

一般式(III)

【化6】



[0029]

式中X、Y、Zは水素Yは炭素数 $1\sim8$ の分岐及び直鎖のアルキル基を示し、該アルキル基は-COOM、-OH、 $-NH_2$ 、-SH、 $-PO_3M_2$ 、アリール基で置換されても良い。また、該アリール基は-OHで置換されても良い。また、式中X、Y、Zは互いに結合して環を形成しても良い。また、Mは水素Yはアルカリ金属である。

[0030]

前記第1の処理液はp-フェニレンジアミン系発色現像主薬を $0.1\sim 2\,\mathrm{mo}$ 1/1含有することを特徴とする

前記第2の処理液は、pKaが9以上12以下の化合物を少なくとも一種含み、pH<13.5であることを特徴とする。

[0031]

前記第1の処理液は、前記発色現像主薬を前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料に対して $0.01\sim0.5$ mol/m²の割合で供給することを特徴とする。

[0032]

また、本発明の発色現像液の製造方法は、前記p-フェニレンジアミン系発色 現像主薬の酸付加物に中和剤を添加して前記強酸イオンと反応させる工程と、前 記反応により得られる反応物を析出除去させる工程とを具備することを特徴とす る。また、前記中和剤の添加量は、前記発色現像主薬に付加している酸の0.5 ~ 2.5 倍モルであることを特徴とする。また、前記強酸イオンの濃度は前記発色現像主薬の $0 \sim 1$ 倍モル、すなわち等モル未満とすることが好ましい。

[0033]

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

[0034]

<発色現像液>

まず、本発明の発色現像液について説明する。

[0035]

本発明の発色現像液は、第1の処理液である発色現像主薬を含みpH>7.0 である主薬パート処理液(以下主薬液ともいう)と、第2の処理液であるアルカリ剤、pKaが9.0以上12.0以下の化合物を少なくとも一種含み、pH<13.5であるアルカリパート処理液(以下アルカリ液ともいう)との2パートを含むものである。

[0036]

従来の2液方式の主薬パート処理液はpHが低い強酸性のものが多く、そのため、後工程でアルカリ剤を塗布した時に該アルカリ剤と激しく反応し、主薬パート処理液、アルカリパート処理液の反応が均一にならないなどの問題があり、画像がムラになるといった問題があったが、本発明の主薬液は中性付近のpHを有するため、アルカリ剤と反応させても激しい反応を起こすことがなく、安定して発色反応させることができる。

[0037]

また、pHが低い主薬パート処理液の場合、感材への浸透効率も良くないため、浸透ムラがおきやすく、また主薬液自体も多量に塗布する必要があり、そのため液が流れ出してしまうという問題があったが、本発明の主薬液のpH範囲であれば、少ない塗布量であっても速やかに感材に浸透することができ、現像時の発色ムラを防止することができる。

[0038]

また、主薬液の塗布量が少なくなることで、アルカリ液も少ない量で充分な現像反応を得られ、短時間で必要充分な画像濃度を得ることが可能となる。また、これにより作業効率も向上する。

[0039]

以下主薬パート処理液とアルカリパート処理液それぞれについて構成を詳細に 説明する。

[0040]

主薬パート処理液

主薬パート処理液に用いられる発色現像主薬としては、p-フェニレンジアミン系化合物の硫酸塩、塩酸塩、硝酸塩、若しくはp-トルエンスルホン酸塩を適宜使用することができ、用途に合わせて2種類以上を併用しても良い。また、上記酸塩とp-フェニレンジアミン系化合物そのものを併用しても良い。

[0041]

従来はこのような酸付加物を用いているため、主薬液そのものも低pHとなりアルカリ剤との反応に不具合が生じることもあるが、本発明の主薬液の場合には、該主薬の強酸イオンを後述する工程で強制的に析出除去させるので、処理の安定性が向上する。p-フェニレンジアミン系化合物として、酸付加物でない所謂フリーの現像主薬を用いる事も可能であり、この場合は、後述する中和を行い強酸イオンの塩を除去することなく使用できる。

$[0\ 0\ 4\ 2]$

p-7xニレンジアミン系化合物の例としては、3-xチルー4-yミノーN 、N-ジエチルアニリン、3-xチルー4-yミノーN-xチルー $N-\beta$ ーヒドロキシエチルアニリン、3-xチルー4-yミノーN-xチルー $N-\beta$ -xタンスルホンアミドエチルアニリン、3-xチルー4-yミノーN-xチルーN-xチルー (3-y トキシエチルアニリン、4-y ミノー3-x チルー1-x ルートー (3-y ロキシプロピル) アニリン、1-x カースチルーNーエチルーNー(3-y ヒドロキシプロピル) アニリン、1-x カースチルーNーエチルーNー(1-x カーンプロピル)アニリン、1-x カースチルーNーエチルーNー(1-x カーンプロピル)アニリン、1-x カースチルーNーエチルーNープロピル)アニリン、1-x カーアミノー1-x カースチルーNープロピル)アニリン、1-x カースチルーNープロピル)アニリン、1-x カースチルーNープロピル

ルーNー(3ーヒドロキシプロピル)アニリン、4ーアミノー3ープロピルーNーメチルーNー(3ーヒドロキシプロピル)アニリン、4ーアミノー3ーメチルーNーNーメチルーNー(4ーヒドロキシブチル)アニリン、4ーアミノー3ーメチルーNーエチルーNー(4ーヒドロキシブチル)アニリン、4ーアミノー3ーメチルーNープロピルーNー(4ーヒドロキシブチル)アニリン、4ーアミノー3ーメチルーNープロピルーNー(4ーヒドロキシブチル)アニリン、4ーアミノー3ーエチルーNーエチルーNー(3ーヒドロキシー2ーメチルプロピル)アニリン、4ーアミノー3ーメチルーN,Nービス(4ーヒドロキシブチル)アニリン、4ーアミノー3ーメチルーN,Nービス(5ーヒドロキシペンチル)アニリン、4ーアミノー3ーメチルーNー(5ーヒドロキシペンチル)ーNー(4ーヒドロキシブチル)アニリン、4ーアミノー3ーメトキシーNーエチルーNー(4ーヒドロキシブチル)アニリン、4ーアミノー3ーエトキシーN,Nービス(5ーヒドロキシペンチル)アニリン、4ーアミノー3ープロピルーNー(4ーヒドロキシブチル)アニリン、4ーアミノー3ープロピルーNー(4ーヒドロキシブチル)アニリン、及びこれらの硫酸塩、塩酸塩、硝酸塩、10・ルエンスルホン酸塩若しくはスルホン酸塩などが挙げられる。

[0043]

また、好ましくは4-rミノー3-xチルーN, N-iジエチルアニリン、4-rミノー3-xチルー $N-(\beta-i$ ビドロキシエチル)アニリン、4-rミノー3-xチルーN-xチルー $N-(\beta-i$ 0 タンスルホンアミドエチル)アニリン、4-r1 ターフェノー3-x4 ルーアミノー3-x4 の代合物およびこれらの硫酸塩、塩酸塩、硝酸塩、3-x4 の代合物およびこれらの硫酸塩、塩酸塩、硝酸塩、3-x4 の代合物およびこれらの硫酸塩、塩酸塩、

[0044]

本発明の主薬液中の発色現像主薬の含有量は $0.1\sim2$ m o 1/1 である。好ましくは $0.15\sim1.0$ m o 1/1 が良く、より好ましくは $0.2\sim0.5$ m o 1/1 が良い。

[0045]

また、本発明の主薬パート処理液は7.0を超えるpHを有する。好ましくは

7. 0~10が良く、より好ましくは7. 0~8. 0が良い。

[0046]

p Hが7. 0以下になるとアルカリパート液を塗布した時の反応が激しくなり、塗布ムラが発生してしまい、また、p H 1 0以上になると高濃縮液を作ることができず、廃液量を減らすことができないという不具合がある。

[0047]

このようなpHとするために、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム若しくは水酸化リチウム等のアルカリ剤を中和剤として添加することが好ましい。

[0048]

本発明の主薬パート処理液では、予め中和剤等によりpHを中性以上に調整することによってアルカリパート液を塗布したときに激しい反応を防止することが可能となり、また中和工程後に主薬に含まれる強酸イオンをその塩として強制的に析出除去することにより処理時に感材上に強酸イオンの析出を効率良く防止できる。

[0049]

このようにして調整された主薬パート中の硫酸イオン、塩酸イオン、硝酸イオン、pートルエンスルホン酸イオン及びスルホン酸イオンの濃度は、発色現像主薬とのモル比で該主薬に対して1未満が良い。1未満とすることにより処理時に感材上に強酸イオンの析出を効率良く防止できる。

[0050]

好ましくはモル比0~0.8、より好ましくは0~0.5が良い。

$[0\ 0\ 5\ 1]$

このように、発色現像主薬が酸との付加物を形成していない(所謂フリー)の場合は、そのまま主薬液に用いることが出来るが、通常、原料の段階で硫酸イオン、塩酸イオン、硝酸イオン、pートルエンスルホン酸イオン及びスルホン酸イオンと付加物を形成している場合が一般的であり、この場合においても、中和反応により発色現像主薬に付加していた、強酸イオンを塩の状態で析出させ、この塩を取り除く事によって、発色現像主薬を通常の含有量よりも大量に含有させることが可能となり、感材への主薬液の塗布量を少なくしても、充分な量の発色現

像主薬を感材に供給することができ、必要充分な画像濃度を得ることができる。

[0052]

また、このような構成であれば寒冷地で該液を保存する場合、特に低温化での 結晶の析出を抑制することができるため、主薬液の品質維持に都合が良い。

[0053]

また、本主薬液には酸化防止剤として亜硫酸化合物を添加することができる。

[0054]

例えば、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸カリウム又は亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩、重亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸カリウム又は重亜硫酸ナトリウム等の重亜硫酸塩、メタ重亜硫酸アンモニウム、メタ重亜硫酸カリウム又はメタ重亜硫酸ナトリウム等のメタ重亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン類、レダクトン類及びスルフィン酸等が挙げられる。

[0055]

該主薬パート処理液の亜硫酸塩濃度は0.0001~1.5 mol/1の範囲である。好ましくは0.001~1.2 mol/1が良く、より好ましくは0.005~1.0 mol/1が良い。

[0056]

従来の主薬パート処理液は強酸性であり、このような環境では亜硫酸は溶解が 困難で、亜硫酸ガスとして溶液から放出されてしまうため、臭気を生じてしまう といった不具合があったが、本発明の発色現像液に係る主薬パート処理液は、p Hが中性付近であるため、亜硫酸を従来よりも多く添加することができ、該液の 保存安定性能を向上することができる。また、亜硫酸を多量に添加しても亜硫酸 の臭気が生じることもない。

[0057]

また、本発明によれば強酸イオンを予め取り除く事によって処理中の強酸イオンの析出を効果的に防止することができるが、さらに除去効率を高めるために、 従来公知の化合物を溶剤として適宜添加することができる。その場合、2種類以上を併用しても良い。

[0058]

例としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルア ルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルア ルコール、tertーブチルアルコール、イソブチルアルコール、ベンジルアル コール、シクロヘキサノールなどのアルキルアルコール類又はこれらのハロゲン 化誘導体、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセト ン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類、テトラヒドロフラ ン、ジオキサン等のエーテル類、ジエチレングリコール、トリエチレングリコー ル、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリ コール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のオキシエチレ ン又はオキシプロピレン付加重合体、エチレングリコール、プロピレングリコー ル、トリメチレングリコール、ブチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリ オール、ヘキシレングリコール等のアルキレングリコール類、チオジグリコール 、グリセリン、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコー ルモノアルキルエーテル、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル等の多 価アルコールの低級アルキルエーテル類、スルホラン、N-メチル-2-ピロリ ドン、1.3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の複素環式ケトン類等が挙げ られる。

[0059]

このうち、メチルアルコール、エチルアルコール、tertーブチルアルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、スチレングリコール、プロピレングリコール、チオジグリコール、グリセリン、N-メチルー2-ピロリドン、1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノンが好ましい。その中でもメチルアルコール、ジエチレングリコール、N-メチルー2-ピロリドンがより好ましい。

[0060]

添加量は $0 \sim 5.0 \text{ w/v}$ %の範囲であり、好ましくは $0 \sim 4.0 \text{ w/v}$ %、より好ましくは $0 \sim 3.0 \text{ w/v}$ %が良い。

$[0\ 0\ 6\ 1\]$

また、塗布停止中、本発明の処理方法を用いる塗布装置において、塗布ノズル

若しくはヘッド部での塗布液の結晶化や乾固による塗布不良を防止するため、乾燥防止剤を添加しても良い。

[0062]

乾燥防止剤の例としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のオキシエチレン又はオキシプロピレン付加重合体、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ブチレングリコール、1,2,6ーへキサントリオール、ヘキシレングリコール等のアルキレングリコール類、チオジグリコール、グリセリン、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、Nーメチルー2ーピロリドン、1,3ージメチルー2ーイミダゾリジノン等の複素環式ケトン類等が挙げられる。

[0063]

好ましくはジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレング リコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、チオジグリコール、グ リセリン等の多価アルコールが良い。また、より好ましくはジエチレングリコー ル、トリエチレングリコール、グリセリンが良い。

[0064]

また、主薬液を感材塗布表面に塗布したときに、該処理液を均一に塗布できるように有機溶剤や界面活性剤を添加して、処理液の表面張力の調整を行うこともできる。この場合、2種類以上を併用しても良い。

$[0\ 0\ 6\ 5]$

有機溶剤の例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールブ

チルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコールプロピルエーテル、ジプロピレングリコールブロピルエーテル、ジプロピレングリコールブチルエーテルが挙げられる。

[0066]

また、界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルフェニルエーテル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸エステル塩類、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸、パーフルオロアルキルリン酸エステル等のアニオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、ポリ(オキシエチレン、オキシプロピレン)メチルポリシロキサン共重合体、ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体、アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物等のノニオン界面活性剤等が挙げられる。

$[0\ 0\ 6\ 7]$

このうち、好ましくはジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類及びパーフルオロアルキルカルボン酸等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体及びアセチレングリコールエチレンオキサイド付加物のノニオン系界面活性剤が良い。

[0068]

また、主薬液を感材塗布表面に塗布したときに、該処理液を均一に塗布できるように表面張力調整剤や界面活性剤を添加して、処理液の表面張力の調整を行うこともできる。この場合、2種類以上を併用しても良い。

[0069]

このうち、好ましくは、有機溶剤としてはエチレングリコール、エチレングリコールブチルエーテルが、界面活性剤としてはジアルキルスルホコハク酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸、ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体及びアセチレングリコールエチレンオキサイド付加物等が好適に用いられる。

[0070]

表面張力調整剤の添加量としては、有機溶剤の添加量は $0\sim50$ w/v%であり、好ましくは $0\sim30$ w/v%が良い。

[0071]

また界面活性剤の添加量としては $0\sim20\,\mathrm{w/v}$ %、好ましくは $0\sim5\,\mathrm{w/v}$ %が良い。該添加剤を添加することにより調整した主薬液の表面張力は、 $24\sim72\,\mathrm{mN/m}$ (測定温度 $20\sim60\,\mathrm{C}$)が好ましく、更に $25\sim55\,\mathrm{mN/m}$ (測定温度 $20\sim60\,\mathrm{C}$)がより好ましい。

[0072]

このように調整した主薬液は、感材上に塗布したときにはじかれることなく適切に感材に浸透することができる。

[0073]

また、本発明の処理液は、感材表面への塗布時に処理液が流れ出すことを防止 し、感材上に均一に塗布するために粘度調整剤を添加しても良い。

[0074]

粘度調整剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース及びヒドロキシプロ ピルメチルセルロース等のセルロース誘導体、アルギン酸塩、ポリビニルアルコ ール、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー、ポリエチレングリコ ール、ポリアクリル酸アミド、アクリル酸メタクリル酸共重合体、等を用いるこ とができる。

[0075]

粘度調整剤の添加量は $0\sim20$ w/v%、好ましくは $0\sim10$ w/v%、より好ましくは $0\sim5$ w/v%がよい。

[0076]

また、粘度調整剤を添加したことにより得られる主薬パート処理液の粘度は、 好ましくは30000 c p以下(測定温度 $20\sim50$ C)、より好ましくは $0.5\sim5000$ c p(測定温度 $20\sim50$ C)にすることが望ましい。

[0077]

アルカリパート処理液

次にアルカリパート処理液について説明する。

[0078]

本発明に係るアルカリパート処理液は、アルカリ剤と、pH緩衝剤として、後述するpKaが9. 0以上12. 0未満の化合物を含み、かつpHが13. 5未満の処理液である。

[0079]

まず、アルカリパート処理液に含まれるアルカリ剤としては、水酸化カリウム 、水酸化ナトリウムもしくは水酸化リチウム等の化合物を用いることができる。

[0080]

アルカリ剤の添加量としては、該アルカリ剤の緩衝剤の塩として存在するもの以外に好ましくは $0.1\sim5\,\mathrm{mol/l}$ であり、より好ましくは $0.1\sim3\,\mathrm{mol/l}$ が良い。

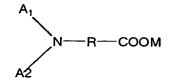
[0081]

また、該アルカリパート処理液は以下の下記一般式(I)~ (III) に表される化合物の少なくとも1つを含むことが好ましい。

[0082]

一般式(I)

【化7】



[0083]

式中、A1、A2は水素又は炭素数 $1\sim6$ の分岐及び直鎖のアルキル基を示し、A1及びA2はRと連結して複素環を形成しても良い。好ましくは炭素数 $1\sim3$ である。

[0084]

Rは炭素数 $1\sim10$ 分岐、直鎖及び環状のアルキレン基を示し、好ましくは炭素数 $1\sim6$ 、より好ましくは炭素数 $1\sim3$ である。

[0085]

また、Rは炭素数 $1\sim10$ の分岐,直鎖及び環状のアルキレン基を示し、該アルキレン基は、炭素数 $1\sim3$ のアルキル基、-OH、-NH $_2$ 、-SH、-PO $_3$ M $_2$ 、-COOH、アリール基、インドール基、グアニジノ基で置換されても良い。また該フェニル基は一部OH基で置換されても良い。該アルキレン基と該置換基は-O-、-S-で連結されても良い。Mは水素又はアルカリ金属である。

[0086]

上記化合物の例としては以下のものが挙げられる。

No. 構造

рКа

【化合物I】

pKa

I-1 H_2N-CH_2-COOH

9.78 9.68 (2段階解離時)

I - 2 H₃C-NH-CH₂-COOH 10.01

I − 3 H₂N − CH − COOH | 9.87 CH₃

 $I - 4 H_2 N - C_2 H_4 - COOH$ 10.26

I − 5 H₂N − CH − COOH | 9.66 C₂H₅

I - 6 CH_3 $I - CH_3$ $I - CH_4$ $I - CH_5$ $I - CH_5$ I - C

[0087]

9.18

10.43

$$I - 1 1 H_2N - CH - COOH | CH_2OH$$

9.12

$$I - 1 2$$
 $H_2N - CH - COOH$ I $CH_2O - PO_3H_2$

9. 74

$$I - 1 3$$
 $H_2N - CH - COOH$ I $CH_2 - SH$

10. 28

$$I - 1 \ 4 \qquad H_2N - CH - COOH \ | \ CH_2CH_2 - S - CH_3$$

9.13

9. 62

[0088]

$$I - 2 1$$
 $H_5C_2 - NH - CH_2 - COOH$ 10.10

[0089]

$$I - 2 3$$
 $H_3C > CH - NH - CH_2COOH$

10.06

9.80

$$I - 2.5$$
 $H_5C_2 > N - CH_2COOH$

10.47

$$I - 26$$

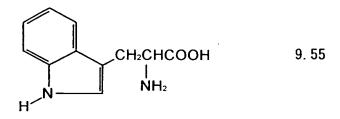
10.68

I - 27

9.58

[0090]

I - 28



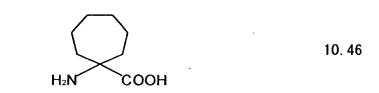
I - 29



1 - 30



I - 31



[0091]

上述した化合物(I)は全てを好ましく用いることができるが、より好ましくは、I-1、3、4、17及び20を用いることが良い。 一般式(II) 【化8】

$$\left(\begin{array}{c}
R4 \\
R5
\end{array}\right) N \longrightarrow \left(\begin{array}{c}
R1 - N \\
B
\end{array}\right) P R2 - L \longrightarrow \left(\begin{array}{c}
R3 \\
Q
\end{array}\right) N R7 N$$

[0092]

式中、R1、R2は炭素数1~8の分岐及び直鎖のアルキレン基を示し、該アルキレン基は、-OH、-NHっで置換されてもよい。

[0093]

R3は炭素数1~8の分岐、直鎖及び環状のアルキレン基又は、アルカントリイル基を示し、アルキレン基又は、アルカントリイル基は、-OH、 $-NH_2$ で置換されてもよい。

[0094]

R4、R5、R6、R7は水素または炭素数 $1\sim8$ の分岐、直鎖及び環状のアルキル基、もしくはアリール基を示し、該アルキル基、該アリール基は-COOM、-OH、 $-PO_3M_2$ で置換されても良い。R $1\sim$ R7の炭素数は、 $1\sim8$ 、好ましくは $1\sim6$ 、より好ましくは $1\sim4$ である。

[0095]

Bは水素または炭素数 $1\sim4$ の分岐、直鎖のアルキル基を示し、該アルキル基は-OH、-COOM、アリール基、 $-PO_3M_2$ で置換されても良い。 LはSまたはOを表す。p及び $q=0\sim4$ を表す。 $m+n=1\sim3$ を示す。

[0096]

また、Mは水素又はアルカリ金属である。

[0097]

このような化合物の例としては以下のようなものが挙げられる。

【化合物II】

PKa $HOOCH_2C$ $HOOCH_2C$ $HOOCH_2CH_2CH_2$ $HOOCH_2CH_2CH_2$ $HOOCH_2CH_2CH_2$ $HOOCH_2CH_2CH_2$ $HOOCH_2CH_2CH_2$ $HOOCH_2CH_2CH_2$ $HOOCH_2CH_2CH_2$ $HOOCH_2CH_2CH_2$ $HOOCH_2CH_2CH_2CH_2$

$$\begin{array}{c} \text{HOOCH}_2\text{CH}_2\text{C} \\ \text{HOOCH}_2\text{C} \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \begin{array}{c} 9.83 \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} H_3C & CH_3 \\ HOOCH_2C & CH_2COOH \\ HOOCH_2C & CH_2COOH \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{II} - 4 \\ \text{HOOCH}_2\text{CH}_2\text{C} \\ \text{HOOCH}_2\text{CH}_2\text{C} \\ \end{array} \text{N} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \end{array} \\ 9.60 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{HOOCH}_2\text{C} \\ \text{HOOCH}_2\text{C} \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{CHCH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$$

[0098]

11 - 7

 $\begin{array}{c} \text{HOOCH}_2\text{C} \\ \text{HOOCH}_2\text{C} \\ \text{N----}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \\ \text{CH.COOH} \end{array}$

 $\begin{array}{c} \text{HOOCH}_2\text{C} \\ \text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\\ \end{array} 9.75 \\ \end{array}$

 $\begin{array}{c} \text{HOOCH}_2\text{C} \\ \text{HOOCH}_2\text{C} \\ \text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$

 $HOOCH_2C$ $HOOCH_2C$ N CH_2COOH CH_2COOH CH_2COOH

[0099]

11 - 12

II - 13

11 - 14

II - 15

II - 16



[0100]

11 - 17

$$HOOCH_2C$$
 $N-CH_2-O-CH_2-N$
 CH_2COOH
 OCH_2COOH
 OCH_2COOH

II - 18

II - 19

$$11 - 22$$

[0101]

$$\left[\text{ (HOOCH}_2\text{C)}_2 \text{-N-C}_2\text{H}_4 \text{-N(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-} \right]_2$$
 10.54

11 - 24

10.33 9.35

11 - 25

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{N} \\ \hline \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \qquad 11.05$$

$$HOOCH_2C-NH-C_2H_4-NH-CH_2COOH$$
 9.57

$$11 - 2.7$$

 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 - 2.7$
 $11 -$

11 - 28

10.38

[0102]

11 - 30

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{N---} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \\ \text{---} \text{N} \\ \text{---} \text{CH}_2 \text{COOH} \\ \end{array}$$

$$H_2N-C_2H_4-NH_2$$
 10.18

$$H_3C-NH-C_2H_4-NH_2$$
 10.40

$$H_5C_2-NH-C_2H_4-NH_2$$
 10.56

$$H_7C_3-NH-C_2H_4-NH_2$$
 10.34

$$H_3C$$
 CH NH CH_2CH_2 NH_2 10.62

[0103]

11 - 37

 $HOH_4C_2-NH-C_2H_4-NH_2$

10.12

11 - 38

$$H_3C$$
 N CH_2CH_2 N

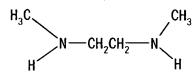
10.00

11 - 39

$$H_3CH_2C$$
 N CH_2CH_2 NH_2

10.02

11-40



10.29

II — 4 1

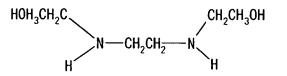
$$\begin{array}{c|c} H_3CH_2C & CH_2CH_2 \\ \hline & H & H \end{array}$$

10.46

10.27

[0104]

11 - 43



9.43

11 - 44

$$\begin{array}{c|c} \mathbf{H_3C} & \mathbf{CH_3} \\ \mathbf{H_3C} & \mathbf{N-CH_2CH_2-N} & \mathbf{CH_3} \end{array}$$

10.13

$$11 - 45$$

$$\mathrm{CH_3-CH(NH_2)-CH_2-NH_2}$$

10.00

$$11 - 46$$

9.97

$$11 - 47$$

$$H_2N-C_3H_6-NH_2$$

10.62

$$11 - 48$$

$$H_2N-C_4H_8-NH_2$$

9.61

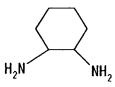
$$11 - 49$$

$$H_2N-C_5H_{10}-NH_2$$

10.02

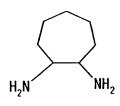
[0105]

11 - 50, 51



9.99(cis) 9.89(trans)

11 - 52



10.48

11 - 53

$$\begin{array}{c} \mathbf{H_2N-CH_2-CH-CH_2--NH_2} \\ \mathbf{NH_2} \end{array}$$

9.59

11 - 54

9.94 9.13

11 - 55

$$H_2N-C_3H_6-NH-C_3H_6-NH_2$$

11.70 10.77

11 - 56

$$H_2N-C_2H_4-NH-C_2H_4-NH-C_2H_4-NH_2$$

9.92 9.20

11 - 57

9.92 9.20

[0106]

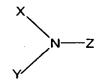
上記化合物の中でも、好ましくは、II-1、2、3、4、5、6、7、16

、20が良い。また、より好ましくは II-1、5、6、20が良い。

[0107]

一般式 (I I I)

【化9】



[0108]

また、Mは水素又はアルカリ金属である。

[0109]

式中X、Y、Zは水素Yは炭素数 $1\sim8$ の分岐及び直鎖のYルキル基を示し、好ましくは、炭素数 $1\sim3$ である。また、式中Y、Y、Y は互いに結合して環を形成しても良い。

[0110]

該アルキル基は-COOM、-OH、 $-NH_2$ 、-SH、 $-PO_3M_2$ 、アリール基で置換されても良い。好ましくは、-COOM、-OHである。また、該アリール基は-OHで置換されても良い。

[0111]

また、Mは水素又はアルカリ金属である。

[0112]

このような化合物としては、下記に示すような化合物を例示することができる

No.

構造

pka

【化合物 I I I】

II — 1 H—N CH₂COOH CH₂COOH

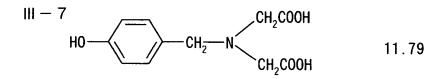
 H_3C-N CH_2COOH CH_2COOH

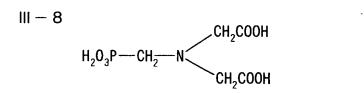
 $\begin{array}{c} \text{III} - 4 \\ \text{H}_{3}\text{C} - \overset{\text{CH}_{3}}{\overset{\text{I}}{\text{CH}_{2}}}\text{CH}_{2}\text{CH}_{2} - N \\ \overset{\text{CH}_{2}\text{C00H}}{\overset{\text{CH}_{2}\text{C00H}}{\text{CH}_{2}\text{C00H}}} \end{array}$

 $\label{eq:ch2cooh} \begin{array}{c|c} \text{HS--CH}_2\text{CH}_2 & \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} & \\ \end{array}$

 $HO-CH_2CH_2CH_2-N$ CH_2COOH CH_2COOH CH_2COOH

[0113]





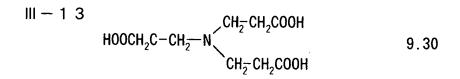
$$H_2O_3P$$
— CH_2CH_2 — N
 CH_2COOH
 CH_2COOH

$$HOOCH_2C-CH_2-N-N$$
 CH₂COOH 9.35

$$HOOCH_2C-N$$
 CH_2-CH_2COOH
 CH_2-CH_2COOH
 9.37

10.76

[0114]



$$\begin{array}{c} \text{III} - 1 \ 4 \\ \\ \text{H}_{2} \text{N} - \text{CH}_{2} \text{CH}_{2} - \text{N} \\ \\ \text{CH}_{2} - \text{CH}_{2} \text{NH}_{2} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} 9.60 \\ \end{array}$$

HI - 15 $HO-H_4C_2-NH_2$ 9.60

III - 1 6 $CH_3 - 0 - C_2H_4 - NH_2$ 9.61

[0115]

これらの化合物の中では、好ましくは I I I - 1、3、13、17を用いることができる。

[0116]

これら化合物のp K a としては、 $9 \sim 1$ 2 の範囲であれば良いが、好ましくは $9 \sim 1$ 1. 6、より好ましくは9. $0 \sim 1$ 1 の範囲が好ましい。

[0117]

また、これら上述した化合物を本発明に係る発色現像液のアルカリパート処理液のpH緩衝剤として用いられることにより、該アルカリパート処理液のpHを9以上13.5未満とすることができるが、好ましくは10以上13.0以下、

より好ましくは10.0以上12.5以下とすることが良い。13.5以上であると、Dmin部にカブリが生じたり、特性曲線の低濃度部,高濃度部で階調がなくなり画像再現性が著しく低下してしまう。このため、アルカリパートのpHは13.5未満にする必要があるが、本発明のpH緩衝剤を使用しないと、現像活性が低下して充分な画像濃度が得られず、画像再現性が低い。このためアルカリ剤 p H を13.5未満に設定することと、本発明の p H 緩衝剤を添加する事によって、現像活性の低下を防ぎ、画像再現性を維持する事が出来る。

[0118]

また、これら化合物の添加量は $0.07\sim2\,\mathrm{mol/L}$ の範囲であれば良く、好ましくは $0.1\sim1.5\,\mathrm{mol/L}$ 、より好ましくは $0.2\sim1\,\mathrm{mol/L}$ が良い。上記範囲であれば適切に上述した範囲のp H とすることができ、効率良く処理を進めることが可能となる。

[0119]

また、カブリを防止するために現像抑制剤を添加することができる。例としては、アルカリ金属の塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベンゾイミダゾール類及びベンゾチアゾール類等が挙げられる。中でも好ましくは臭化物が良い。また、添加量は $0\sim1$. 0 mol/1 の範囲であれば良く、好ましくは $0\sim0$. 5 mol/1 、より好ましくは $0\sim0$. 3 mol/1 が良い。

[0120]

また、アルカリ液の塗布を停止中に塗布ノズル若しくはヘッドにおける液の結晶化、乾固による塗布再開後の塗布不良を防止するため、主薬パート処理液と同じ乾燥防止剤を添加しても良い。その場合、適用可能な化合物としては上述した主薬パート処理液に用いる化合物と同じものを用いることができる。また、乾燥防止剤の添加量は0~50w/v%であり、好ましくは0~40w/v%が良く、より好ましくは0~30w/v%が良い。

[0121]

また、感材上に塗布したときに浸透を良くするために、主薬パート処理液と同じ表面張力調整剤を添加しても良い。添加後のアルカリパート液の表面張力は $20 \sim 72\,\mathrm{m\,N/m}$ (測定温度 $20 \sim 50\,\mathrm{C}$) が好ましく、 $25 \sim 50\,\mathrm{m\,N/m}$ (

測定温度20~50℃)がより好ましい。

[0122]

また、塗布時の処理液の流れ出しを防止し、感材に均一塗布を可能にするため、主薬液と同じ粘度調整剤を添加しても良い。添加後の処理液の粘度は30000 c p以下(測定温度 $20\sim50$ C)が好ましく、 $0.5\sim500$ 0 c p(測定温度 $20\sim50$ C)がより好ましい。

[0123]

このように作製された発色現像液には、更に有機保恒剤や、蛍光増白剤を適宜 添加してもよい。

[0124]

例えば、有機保恒剤としては上記主薬パート処理液及びアルカリパート液共通で、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン誘導体若しくは下記一般式(IV)で示される化合物(特開 2000-162750に記載の一般式 [I]参照)等を添加しても良い。

[0125]

一般式(IV)

【化10】

一般式〔IV〕

[0126]

[0127]

また、主薬パート処理液及びアルカリパート液共通に、ポリオキシエチレンア

ルキルフェニルエーテル等の界面活性剤や、トリアジニルスチルベン系の蛍光増 白剤を添加することもできる。

[0128]

この場合の添加量は1リットル当たり2g~30gが好ましい。

[0129]

以上、説明したように発色主薬液を調整することにより、アルカリパート処理液を塗布した場合に、感材表面において中和反応が起こり、塗布むらを生じたりすることがなく、また感材への浸透性及び主薬液との反応性も向上するため、良好な画像を得ることができる。

[0130]

<発色現像液の製造方法>

次に、本発明の発色現像液の製造方法について説明する。

[0 1 3 1]

本発明の発色現像液は、上述したように、主薬パート処理液とアルカリ処理液の2パートからなるが、本発明の発色現像液の製造方法は、発色現像主薬が原料の段階で酸付加物として供給されている場合、発色現像主薬の水溶液に、中和剤を添加することにより、上述した強酸イオンの少なくとも一つと反応させた後、この主薬液を冷却して該強酸イオンを強酸塩として析出除去させ、そして主薬液を純水で希釈することにより製造することを特徴とする。

[0132]

例としては、以下のような方法をあげることができる。

[0133]

- (1) 発色現像主薬の溶解→中和剤の添加→溶剤の添加→発色現像主薬中の強酸塩の析出除去→希釈
- (2)発色現像主薬の溶解→溶剤の添加→中和剤の添加→強酸塩の析出除去→ 希釈
- 上記(1)、(2)において、溶剤の添加順序が異なるが中和剤添加の前後で 適当なときに添加するのであればどちらの方法であっても良く、本発明に係る主 薬パート処理液の品質は変わらない。

[0134]

(1) 又は(2)において製造する際、上記発色現像主薬を溶解する工程での主薬濃度は $0.2\sim2.3$ mol/lの範囲とすることが望ましい。好ましくは $0.5\sim2.0$ mol/lが良く、より好ましくは $0.6\sim1.8$ mol/lに設定するのが良い。このように設定しておけば、希釈時に適切な主薬濃度を得ることができる。仕上がり時の主薬濃度は $0.2\sim2.0$ mol/lの範囲であれば良く、好ましくは $0.5\sim2.0$ mol/l、より好ましくは $1.05\sim1.8$ mol/lの範囲が良い。

[0135]

また、主薬溶解温度は $0 \sim 80$ Cとするが、好ましくは $20 \sim 70$ C、より好ましくは $20 \sim 40$ Cが良い。

[0136]

酸化防止剤として亜硫酸塩を添加することができ、その添加量は上述した亜硫酸塩として $0.001 \sim 5 \, \text{mol/l}$ の範囲である。好ましくは $0.0001 \sim 1.0 \, \text{mol/l}$ が良く、より好ましくは $0.005 \sim 0.5 \, \text{mol/l}$ が良い。これにより最終的に亜硫酸の適正濃度を得ることができる。

[0137]

また、中和剤として上述した化合物を添加するが、中和剤の添加量としては、 発色現像主薬の $0.2\sim4.0$ 倍モル添加することができる。好ましくは0.5 ~3.0 倍モル、より好ましくは $0.7\sim2.2$ 倍モルが良い。

[0138]

中和処理時の温度は $0\sim80$ Cの範囲が良い。好ましくは $10\sim60$ Cが良く、より好ましくは $20\sim40$ Cが良い。

[0139]

本発明の発色現像液の製造方法では、主薬液のpH>7.0とすることにより、アルカリ液を塗布したときに生じる激しい反応を防止するという構成を取るが、それは、すなわち上記中和剤を添加して強酸塩を析出させ、強酸イオンの濃度を制御することにより可能となる。

[0140]

水溶液中の強酸イオンの除去は水溶液を冷却後濾過することにより行う。冷却工程では、冷却装置を用いても良いし、所定期間、例えば $3\sim5$ 日冷却放置しても良い。このとき、冷却温度は $-15\sim40$ \mathbb{C} の範囲とする。中でも $-10\sim3$ 5 \mathbb{C} が好ましく、また $-5\sim2$ 5 \mathbb{C} がより好ましい。冷却によって、水溶液中のアルカリ金属の硫酸塩、塩酸塩若しくは、p-トルエンスルホン酸塩等を析出させる。

[0141]

次いで、 $0.22\sim10~\mu$ のメンブレンフィルター、濾布、濾紙を用いて析出物を除去する。その後、純水で希釈することにより最終的に適正な主薬濃度及び強酸イオン濃度とする。

[0142]

以上の工程は、発色現像主薬が一般的な酸付加物ではない、所謂フリーの発色 現像主薬を使用する場合には中和剤の添加、強酸塩の析出除去などの工程は省く 事が出来る。

[0143]

<その他の処理液>

上述した処理液は、後述する処理液と組み合わせて現像処理を行うことにより、一層の効果を有するものであり、また、これら本発明の発色現像液を含む処理液は、ドライ方法で行う処理に最適であるが、後処理工程もそれぞれ塗布処理で行うことができるが、もちろん従来通り処理槽で含浸処理を行うことも可能である。

$[0\ 1\ 4\ 4\]$

以下その各処理液について説明する。

[0145]

現像停止液は、発色現像後に用いる処理液であり、本発明の発色現像液を用いた発色現像処理反応を適切な反応を得た後に速やかに停止して、現像ムラを抑制するものである。

[0146]

本発明に係るSTOP液では、下記のような現像抑制剤、キレート剤、pH緩

衝剤、SUS腐食防止剤等を用いることができる。

[0147]

現像抑制剤としてはハロゲン化物(ハロゲンの金属塩, アンモニウム塩)、亜硫酸などの現像抑制剤を添加することができる。

[0148]

現像抑制剤の例としてはアルカリ金属の塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベン ゾイミダゾール類及びベンゾチアゾール類等が挙げられる。

[0149]

また、その添加量としては $0.5 \sim 4 \text{ mol/L}$ の範囲であれば良く、好ましくは $0.5 \sim 3.0 \text{ mol/l}$ 、より好ましくは $1.0 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ 添加することが良い。このような範囲の量を添加することにより、過剰な発色現像反応を防止することが可能となる。極端に高濃度の現像停止剤を使用すると、アルカリ液と急激に反応して発泡する可能性があり、次工程が定着だった場合、定着液のpHが低下することによって定着能力が大幅に低下してしまう恐れがある。

[0150]

キレート剤としては例としてはアミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸 、アルキルホスホン酸及びホスホノカルボン酸等を使用することができる。

[0151]

具体的には、エチレンジアミン四酢酸、1, 2-プロピレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1, 2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、イミノ二酢酸、メチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ヒドロキシメチルイミノ二酢酸、N- (2-カルボキシエチル) イミノ二酢酸、N- (2-カルボキシエチル) イミノ二酢酸、 $\beta-$ アラニン二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸等を挙げることができる。

[0152]

キレート剤の添加量は5g/l以下が好ましい。より好ましくは2g/l以下が良い。

[0153]

また、pH緩衝剤を添加することもできる。pH緩衝剤の例としては酢酸、コハク酸、マロン酸、マレイン酸、グルタル酸、シュウ酸等の有機酸を使用することができる。添加量としては0~5mol/lであり、好ましくは0.1~2mol/lが良い。

[0154]

このようにして調整されたpHは $1\sim6$ の範囲が良く、好ましくは $1\sim3$ の範囲が良い。

[0155]

また、処理槽のステンレスの腐食を防止するために、腐食防止剤として硝酸アンモニウムや硝酸ナトリウム等の硝酸塩を使用する。硝酸化合物の濃度は、 $0.3\sim4.0\,\mathrm{mol/l}$ が好ましく、より好ましくは $0.5\sim3.5\,\mathrm{mol/l}$ の範囲が良い。

[0156]

また、塗布処理に用いる場合等、塗布ノズル/ヘッドで処理液の結晶化や乾固を防止するため、乾燥防止剤として、上述した主薬パート処理液若しくはアルカリパート処理液に用いられる乾燥防止剤と同じ物を2種類以上添加することもできる。

[0157]

漂白処理液

まず、漂白処理液の組成について説明する。

[0158]

本発明に係る漂白処理液では、後述するような漂白主薬、漂白促進剤、再ハロゲン化剤、pH緩衝剤及びその他の添加剤を含む漂白液を使用することができる

[0159]

漂白主薬としてはアミノポリカルボン酸鉄(III)塩や過硫酸等が使用される。具体的には、エチレンジアミン四酢酸、1, 3-プロパンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1. 2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、イミノ

二酢酸、メチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ヒドロキシメチルイミノ二酢酸、N-(2-n)ルボキシエチル)イミノ二酢酸、N-(2-n)ルボキシメチル)イミノ二酢酸、 $\beta-r$ ラニン二酢酸、エチレンジアミン-N, N'-iジコハク酸、1, 3-rプロパンジアミン-N、N'-iジコハク酸、エチレンジアミン-N、N'-iジマロン酸、1, 10 ついた、11 にを使用することができる。

[0160]

漂白主薬の添加量としては、0.005~2mo1/1が好ましく、0.01 ~ 1.0mo1/1がより好ましい。

[0 1 6 1]

また、本発明の漂白液には、例えばメルカプト化合物や、ジスルフィド化合物 、チオール化合物等の漂白促進剤を使用することができる。

[0162]

更に再ハロゲン化剤を付加しても良い。例えばアルカリ金属の塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩及び塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、沃化アンモニウム塩 等のアンモニウム塩を使用することができる。

[0163]

上記再ハロゲン化剤の添加量は、5 mol/l以下が良い。好ましくは0.5 ~ 3.0 mol/l、より好ましくは $1.0 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ が良い。

$[0\ 1\ 6\ 4]$

また、キレート剤を添加することもできる。例としてはアミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸及びホスホノカルボン酸等を使用することができる。

$[0\ 1\ 6\ 5]$

具体的には、エチレンジアミン四酢酸、1, 2-プロピレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1, 2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、イミノ二酢酸、メチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ヒドロキシメチルイミノ二酢酸、N- (2-カルボキシエチル) イミノ二酢酸、N- (2-カルボキシメチル) イミノ二酢酸、 $\beta-$ アラニン二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、1-ヒド

ロキシエチリデン-1, 1 - ジホスホン酸、ニトリロ<math>- N, N - トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸等を挙げることができる。

[0166]

キレート剤の添加量は漂白主薬の20mo1%以下が良い。

[0167]

また、pH緩衝剤として、例えば酢酸、コハク酸、マロン酸、マレイン酸、グルタル酸、シュウ酸等の有機酸を使用することができる。添加量としては $0\sim5$ mol/1であり、好ましくは $0.1\sim2$ mol/1が良い。

[0168]

また、処理槽のステンレスの腐食を防止するために、腐食防止剤として硝酸アンモニウムや硝酸ナトリウム等の硝酸塩を使用する。硝酸化合物の濃度は、0. $3\sim4$. 0 m o 1/1 が好ましく、より好ましくは0. $5\sim3$. 5 m o 1/1 の範囲が良い。

[0169]

漂白工程に用いられる処理液(漂白液)のpHは2~6の範囲が良く、好ましくは3~5の範囲が良い。

[0170]

含浸処理の場合には、連続処理における漂白液の補充量は感光材料 1 m^2 あたり $25\sim200 \text{ m}$ 1 が好ましい。

[0171]

処理温度は $30\sim60$ ℃が良く、好ましくは $30\sim50$ ℃、より好ましくは $35\sim45$ ℃が良い。

[0172]

また、処理時間は、20秒~3分の範囲であり、好ましくは20秒~1分30秒、より好ましくは20秒~1分の範囲が良い。

[0173]

塗布処理の場合には、塗布量は $1\sim3000$ m $1/m^2$ の範囲であり、好ましくは $5\sim1000$ m $1/m^2$ 、より好ましくは $10\sim500$ m $1/m^2$ が良い。

[0174]

また、塗布処理の処理温度は $25\sim70$ \mathbb{C} であり、好ましくは $30\sim65$ \mathbb{C} 、より好ましくは $40\sim60$ \mathbb{C} が良い。

[0175]

また、処理時間は含浸処理と同じとして良い。

[0176]

塗布処理の場合、複数塗布を行っても良く、塗布回数としては $1\sim20$ 回の範囲であれば良い。好ましくは $1\sim12$ 回が良く、より好ましくは $1\sim5$ 回が良い。

[0177]

また、塗布処理の場合、非塗布時に塗布ノズル、塗布ヘッドにおいて塗布液の結晶化、乾固により、その後塗布再開時の塗布不良を防止するために、上記発色現像工程で用いた乾燥防止剤を用いることもできる。

[0178]

この場合添加量は $1\sim50$ w/v%の範囲であり、好ましくは $1\sim40$ w/v%、より好ましくは $2\sim30$ w/v%が良い。

[0179]

また、感材上に均一に塗布するために、発色現像液に添加したものと同じ表面 張力調整剤を添加することもできる。この場合、該調整剤添加後の処理液の表面 張力は好ましくは $25\sim72\,\mathrm{mN/m}$ (測定温度 $20\sim50\,\mathrm{C}$) であり、より好ましくは $25\sim50\,\mathrm{mN/m}$ (測定温度 $20\sim50\,\mathrm{C}$) である。

[0180]

更に感材に塗布後処理液が流れ出さないように、発色現像液に添加したものと同じ粘度調整剤を添加することができる。この場合は、該調整剤添加後の処理液の粘度は30000 c p 以下(測定温度 $20\sim50$ C)が好ましく、 $0.5\sim5$ 000 c p (測定温度 $20\sim50$ C)がより好ましい。

[0181]

定着処理液

次に、本発明の定着処理液について説明する。

[0182]

本発明に係る定着処理液には以下に示す定着主薬や分解防止剤、キレート剤及びその他の添加剤を含む定着液を使用する。

[0183]

定着主薬にはチオ硫酸アンモニウムやチオ硫酸ナトリウム等のチオ硫酸塩が好ましく用いられる。また、その他公知の定着剤であるチオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸アンモニウム等のチオシアン酸塩、エチレンビスチオグリコール等のチオエーテル化合物及びチオ尿素を2種以上併用しても良い。

[0184]

定着主薬の添加量は $0.01\sim5.0$ mol/lであり、好ましくは $0.1\sim3.0$ mol/l、より好ましくは $0.5\sim2.0$ mol/lが良い。

[0185]

分解防止剤としては、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸カリウム及び亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩、重亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸カリウム及び重亜硫酸ナトリウム等の重亜硫酸塩、メタ重亜硫酸アンモニウム、メタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等のメタ重亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン類、アスコルビン酸等のレダクトン類及びスルフィン酸等を必要に応じて使用することができる。

[0186]

これら分解防止剤は $0.001\sim1.5$ mol/1の範囲で使用するが、好ましくは $0.0\sim0.5$ mol/1、より好ましくは $0.0\sim0.25$ mol/1 が良い。

[0187]

キレート剤としてはアミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸及びホスホノカルボン酸等を使用することができる。

[0188]

具体的には、エチレンジアミン四酢酸、1,2-プロピレンジアミン四酢酸、 ジエチレントリアミン五酢酸、1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、イミノ 二酢酸、メチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ヒドロキシメチルイミノ二酢酸、N-(2-n)ルボキシエチル)イミノ二酢酸、N-(2-n)ルボキシメチル)イミノ二酢酸、 $\beta-$ アラニン二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸等を挙げることができる。

[0189]

また、キレート剤の使用量は0.1~5g/lが好ましい。

[0190]

また、 $p K a が 5 \sim 9 の p H$ 緩衝剤を添加することも好ましい。これにより定着主薬分解防止及び硫化防止が可能となる。

[0191]

このような化合物の例としては、以下の化合物が挙げられる。

[0192]

エチレンジアミン(p K a 7. 4 7)、Nーメチルエチレンジアミン(p K a 7. 5 6)、Nーエチルエチレンジアミン(p K a 7. 6 3)、Nーnープロピルエチレンジアミン(p K a 7. 6 3)、Nーnープロピルエチレンジアミン(p K a 7. 7 0)、Nー(2ーヒドロキシルエチル)エチレンジアミン(p K a 6. 7 9)、N,Nージメチルエチレンジアミン(p K a 6. 7 9)、N,Nージエチルエチレンジアミン(p K a 7. 0 7)、N,N'ージメチルエチレンジアミン(p K a 7. 0 7)、N,N'ージメチルエチレンジアミン(p K a 7. 7 7)、N,N'ージーnープロピルエチレンジアミン(p K a 7. 5 3)、N,N'ージ(2ーヒドロキシルエチル)エチレンジアミン(p K a 7. 1 8)、N,N,N',N',一テトラメチルエチレンジアミン(p K a 6. 5 6)、1,2ージアミノプロパン(p K a 7. 1 3)、meso-2,3ージアミノプロパン(p K a 6. 9 2)、トリエチレンテトラミン(p K a 6. 6 7)、1,2,3ートリアミノプロパン(p K a 6. 4 4)等。

[0193]

また、酸解離定数(p K a)が5.5~8.5の範囲にあるアミノピリジン系化合物を用いても良い。好ましくはp K a が6.3~7.8の範囲のものが良い。p K a が5.5以下であると処理液のp H を低下させて、チオ硫酸塩の分解を促進してしまい、また、8.5以上となると、漂白能力が低下してしまうからである。具体的には、2-rミノピリジン(p K a 6.78)、3-rミノピリジン(p K a 6.78)等の化合物が挙げられる。

[0194]

また、下記一般式〔V〕〔VI〕〔VII〕の構造を有する化合物を用いることも好ましい。

[0195]

【化11】

一般式〔VI〕

$$\begin{array}{c|c} R_{11} & & \\ R_{12} & N - (R_1 - N)_n - R_2 - N \\ & I \\ & R_{15} \end{array}$$

一般式〔VII〕



[0196]

式〔VI〕中、R1、R2はそれぞれ直鎖又は分岐アルキレン基を示し、アミノ基、アルキルアミノ基、スルホ基、又はヒドロキシル基に置換されても良い。 nは0~8である。R11、R12、R13、R14及びR15は各々水素原子若しくは炭素数1~4の直鎖もしくは分岐アルキル基(ただしアミノ基、アルキルアミノ基、スルホ基又はヒドロキシル基に置換されても良い)、アシル基、アリール基またはヒドロキシル基からなる。また、R11とR12、R12とR15、R15とR14、R14とR13、R11とR13及びR12とR14はそれぞれ共同してヘテロ環を形成しても良いし、連結されたビス体を形成しても良

い。また、式〔VI〕に含まれるアミノ基は全てが3級アミンであることはない。

式 [V] 中、Aは水素原子またはヒドロキシル基を示す。また、mは $4\sim360$ である。

[0197]

上記化合物以外にもイミダゾール及びイミダゾール誘導体を添加しても良い。

[0198]

これらpH緩衝剤の添加量は、0.0001~5mol/lが好ましい。

[0199]

こうしてpH調整を行うことにより、定着処理液のpHは $5\sim10$ の範囲が好ましく、より好ましくは $pH6\sim9$ が良い。

[0200]

また、現像停止剤を添加することもできる。こうすることにより、発色現像工程後速やかに現像処理を停止できるため、処理の迅速化が可能となる。

[0201]

添加する化合物としては、ベンゾトリアゾール、6ーニトロベンズイミダゾール、5ーニトロイソインダゾール、5ーメチルベンゾトリアゾール、5ーニトロベンゾトリアゾール、5ーニトロベンゾトリアゾール、5ーニトロベンゾトリアゾール、2ーチアゾリルーベンズイミダゾール、2ーチアゾリルメチルーベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニン等の含窒素へテロ環化合物、1ーフェニルー5ーメルカプトテトラゾール、また、アルカリ金属の塩化物塩、臭化物塩、ヨウ化物塩及び塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム塩等のアンモニウム塩を使用することが出来るが、好ましくはアルカリ金属の臭化物塩、ヨウ化物塩及び臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム塩等のアンモニウム塩、1ーフェニルー5ーメルカプトテトラゾール等が良い。

[0202]

添加量としては $0.01 \sim 1 \text{ mol/l}$ であり、好ましくは $0.005 \sim 0$. 5 mol/l が良い。

[0203]

含浸処理の場合の補充量は、 $250\sim1400\,\mathrm{m}\,\mathrm{l/m}^2$ で行い、処理温度は $30\sim60\,\mathrm{C}$ であり、好ましくは $30\,\mathrm{m}\,\mathrm{l/m}^2$ で行い、処理温度は $30\sim60\,\mathrm{C}$ であり、好ましくは $30\,\mathrm{m}\,\mathrm{l/m}^2$ で行い、処理温度は $30\sim60\,\mathrm{C}$ が良い。

[0204]

処理時間は5秒~5分の範囲であればよく、好ましくは10秒~2分30秒、より好ましくは10秒~2分が良い。

[0205]

塗布処理の場合には、塗布量は $1\sim3000$ m l / m 2 の範囲であり、好ましくは $5\sim1000$ m l / m 2 、より好ましくは $10\sim500$ m l / m 2 が良い。

[0206]

また、処理温度は $25\sim70$ \mathbb{C} の範囲であり、 $30\sim65$ \mathbb{C} が好ましい。また、 $40\sim60$ \mathbb{C} がより好ましい。

[0207]

塗布回数は複数行っても良く、好ましくは $1\sim12$ 回、より好ましくは $1\sim5$ 回が良い。

[0208]

また、塗布処理の場合には、処理停止中に塗布ノズルやヘッドでの塗布液の結晶化、乾固による塗布不良を防止するため、乾燥防止剤として発色現像工程で用いた乾燥防止剤を添加しても良い。この場合2種類以上添加しても良い。これにより塗布再開時の塗布ムラを防止することができる。

[0209]

添加量としては $1 \sim 50 \text{ w/v}$ %であればよく、 $1 \sim 40 \text{ w/v}$ %が好ましく、 $2 \sim 30 \text{ w/v}$ %がより好ましい。

[0210]

また、感材上に均一に塗布するために、発色現像液に添加したものと同じ表面 張力調整剤を添加することもできる。この場合、該調整剤添加後の処理液の表面 張力は好ましくは $25\sim72\,\mathrm{m\,N/m}$ (測定温度 $20\sim50\,\mathrm{C}$)であり、より好 ましくは $25\sim50\,\mathrm{m\,N/m}$ (測定温度 $20\sim50\,\mathrm{C}$)である。

[0211]

更に感材に塗布後処理液が流れ出さないように、発色現像液に添加したものと同じ粘度調整剤を添加することができる。この場合は、該調整剤添加後の処理液の粘度は30000 c p 以下(測定温度 $20\sim50$ C)が好ましく、 $0.5\sim5$ 000 c p (測定温度 $20\sim50$ C)がより好ましい。

[0212]

漂白定着処理液

漂白定着処理液は、上述した漂白処理と定着処理とを1つの処理液で行うものである。

[0213]

漂白定着処理液中、漂白主薬には、アミノポリカルボン酸鉄(III)塩や過硫酸などを使用することができる。漂白液には、第二鉄錯塩として予め錯形成された鉄錯塩を使用しても良く、また、硫酸第二鉄塩、硝酸鉄(III)、塩化第二鉄等と錯形成化合物を漂白液に共存させて溶液内で錯形成させても良い。

[0214]

アミノポリカルボン酸の具体例としては、エチレンジアミン四酢酸、1, 3 ープロパンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1, 2 ーシクロヘキサンジアミン四酢酸、イミノ二酢酸、メチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ヒドロキシメチルイミノ二酢酸、Nー(2 ーカルボキシメチル)イミノ二酢酸、 β ーアラニン二酢酸、エチレンジアミンーN,N'ージコハク酸、1, 3 ープロパンジアミンーN,N'ージコハク酸、、エチレンジアミンーN,N'ージマロン酸、1, 3 ープロパンジアミンーN,N'ージマロン酸等が挙げられる。

[0215]

次に、漂白定着処理液中の定着主薬としてはチオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウム等のチオ硫酸塩が好ましく用いられる。また、その他公知の定着剤であるチオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸アンモニウム等のチオシアン酸塩、エチレンビスチオグリコール酸等のチオエーテル化合物及びチオ尿素を2種類以上併用しても良い。

[0216]

添加量としては $0.1\sim5$ mol/lの範囲が良く、 $0.1\sim3$ mol/lが好ましい。また、 $0.5\sim2$ mol/lがより好ましい。

[0217]

漂白定着液に使用される漂白定着促進剤には、例えば、メルカプト化合物や、 その他ジスルフィド化合物及びチオール化合物などが挙げられる。

[0218]

具体的には3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、ジエチルアミノエタンチオール等を挙げることができる。

[0219]

また、分解防止剤としては、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩、重亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸カリウム等の重亜硫酸塩、メタ重亜硫酸アンモニウム、メタ重亜硫酸カリウム等のメタ重亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン類、アスコルビン酸等のレダクトン類及びスルフィン酸等を必要に応じて使用することができる。

[0220]

分解防止剤の使用量は、0.005~3.0mol/lの範囲で使用できるが、好ましくは0.005~2.0mol/l、より好ましくは0.005~1.0mol/lの範囲が良い。

$[0\ 2\ 2\ 1]$

キレート剤としてはアミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸及びホスホノカルボン酸等を使用することができる。

[0222]

具体的には、エチレンジアミン四酢酸、1, 2-プロピレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1, 2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、イミノ二酢酸、メチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ヒドロキシメチルイミノ二酢酸、N- (2-カルボキシエチル) イミノ二酢酸、N- (2-カルボキシメチル) イミノ二酢酸、 $\beta-$ アラニン二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸等を挙げることがで

きる。

[0223]

キレート剤の添加量としては0.0001~5mol/1が良い。

[0224]

また、定着主薬の分解防止及び硫化防止のためにpKaが5~9のpH緩衝剤を添加しても良い。

[0225]

このような化合物の例としては、以下の化合物が挙げられる。

エチレンジアミン(p K a 7. 4 7)、Nーメチルエチレンジアミン(p K a 7. 5 6)、Nーエチルエチレンジアミン(p K a 7. 6 3)、Nーnープロピルエチレンジアミン(p K a 7. 6 3)、Nーnープロピルエチレンジアミン(p K a 7. 7 0)、Nー(2ーヒドロキシルエチル)エチレンジアミン(p K a 7. 2 1)、N,Nージメチルエチレンジアミン(p K a 6. 7 9)、N,Nージエチルエチレンジアミン(p K a 7. 0 7)、N,N'ージメチルエチレンジアミン(p K a 7. 7)、N,N'ージーnープロピルエチレンジアミン(p K a 7. 5 3)、N,N'ージ(2ーヒドロキシルエチル)エチレンジアミン(p K a 7. 1 8)、N,N,N',N'ーテトラメチルエチレンジアミン(p K a 6. 5 6)、1,2ージアミノプロパン(p K a 7. 1 3)、meso-2,3ージアミノプロパン(p K a 6. 9 2)、トリエチレンテトラミン(p K a 6. 6 7)、1,2,3ートリアミノプロパン(p K a 6. 4 4)等。

[0226]

また、酸解離定数(pKa)が5.5~8.5の範囲にあるアミノピリジン系化合物を用いることができる。好ましくはpKaが6.3~7.8の範囲のものが良い。pKaが5.5以下であると処理液のpHを低下させて、チオ硫酸塩の分解を促進してしまい、また、8.5以上となると、漂白能力が低下してしまうからである。具体的には、2-アミノピリジン(pKa6.78)、3-アミノピリジン(pKa6.78)、3-アミノピリジン(pKa6.06)等の化合物が挙げられる。

[0227]

また、上述した定着処理液記載されている一般式〔V〕〔VI〕〔VII〕に 示される化合物を用いることも可能である。

[0228]

また、イミダゾール、イミダゾール誘導体、あるいは酢酸、コハク酸、マロン酸、マレイン酸、グルタル酸及びシュウ酸等の有機酸を使用することもできる。

[0229]

これらpH緩衝剤の添加量は0.0001~5mol/lが好ましい。

[0230]

また、このようにして得られた漂白定着処理液のpHは4~9が好ましい。

[0231]

本発明の漂白定着処理も含浸処理若しくは塗布処理どちらの方法をとっても良い。

[0232]

[0233]

処理温度は $30\sim60$ \mathbb{C} の範囲であり、好ましくは $30\sim50$ \mathbb{C} 、より好ましくは $35\sim45$ \mathbb{C} が良い。

[0234]

処理時間は20秒~3分の範囲であればよく、20秒~2分30秒が好ましく、20秒~2分がより好ましい。

[0235]

また、処理温度は $25\sim70$ C であり、好ましくは $30\sim65$ C、より好ましくは $40\sim60$ C が良い。

[0236]

処理時間は3秒 ~ 5 分の間で任意に行えるが、好ましくは5秒 ~ 2 分、より好ましくは5秒 ~ 1 分20秒間処理するのが良い。

[0237]

また塗布回数は複数回行っても良く、好ましくは $1\sim12$ 回、より好ましくは $1\sim5$ 回が良い。

[0238]

更に、発色現像工程等と同様に、塗布処理の場合は乾燥防止剤、表面張力調整 剤及び粘度調整剤を添加することができる。これらの添加量も発色現像工程と同 様にして良い。

[0239]

水洗及び/又は安定化処理液

本発明の水洗及び/又は安定化処理液は大量の水洗水に代わってケミカルリンス剤、水滴防止剤、防菌防黴剤、キレート剤、色素安定化剤等を含む水洗代替目的でのリンス液を使用することができる。水洗水とリンス液とを併用しても良いし、リンス液のみで処理を行っても良い。

[0240]

水滴防止剤としては界面活性剤を使用することができる。特にノニオン系界面 活性剤が好ましい。

[0241]

また、処理槽中でのバイオスライムの発生防止及び処理後の感光材料に発生する黴の防止のため、防菌防黴剤を含有することができる。通常、防菌防黴剤の添加量は、0.01~0.1g/lの範囲であるが、本発明の処理剤を水洗及び/又は安定化工程の処理液に添加することにより、各防菌防黴剤の通常使用量の10倍量まで防菌防黴剤の添加量を増量することが可能となる。

[0242]

具体的な防菌防黴剤としては、以下のようなものが挙げられる。

0 2 4 3

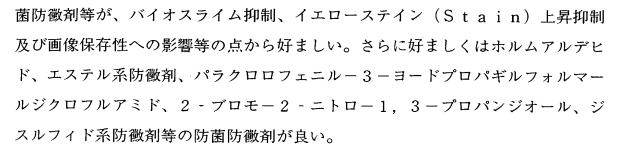
エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、2 - ブロモー2 - ニトロープロパノール、N-(2-ヒドロキシプロピル)ーアミノエタノール等のアルコール系防黴剤。ピオゾール、チモール、o-フェニルフェノール、メチルフェノール、パラクロルフェノール、クロロフェン、2,4,6-トリブロモフェノール等のフェノール系防黴剤。ホルムアルデヒド、グルタールアルデヒド、ベ



ンズアルデヒド、αブロムシンナムアルデヒド等のアルデヒド系防黴剤。安息香 酸及びその誘導体、ウンデシレン酸金属錯体、ウンデシレン酸エタノールアミド 、プロピオン酸、カプリル酸、ソルビン酸等のカルボン酸系防黴剤。p-ヒドロ キシ安息香酸エステル類(パラベン)、脂肪酸モノグリセライド類等のエステル 系防黴剤。 2 、 4 、 4 ' ートリクロロー 2 ' ーヒドロキシジフェニルエステル等 のエーテル系防黴剤。テトラクロロイソフタロニトリル等のニトリル系防黴剤。 過酸化水素、過酢酸、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等の過酸化物 系防黴剤。パラクロロフェニルー3-ヨードプロパギルフォルマールジクロフル アミド、塩素化イソシアヌル酸、2-ブロモー2-ニトロー1,3-プロパンジ オール等のハロゲン系防黴剤。8-オキシキノリン、2,3,5,6-テトラク ロロピリジン誘導体等のピリジン及びキノリン系防黴剤。N. N'. N''ート リスヒドロキシメチルヘキサヒドローS-トリアジン等のトリアジン系防黴剤。 5 - クロロー2 - メチルー4 - イソチアゾリン-3 - オン、2 - メチル-4 - イ ソチアゾリン-3‐オン、ベンゾイソチアゾリン誘導体等のイソチアゾリン系防 黴剤。チオベンダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体等のイミダゾール/チ アゾール系防黴剤。クロロカルバニリド誘導体等のアニリド系防黴剤。グルコン 酸シクロヘキシジン、塩酸クロルヘキシジン、塩酸ポリヘキサメチレンビグアニ ジン等のビグアナイド系防黴剤。アルキルジチオカーバメイト誘導体等のジチオ カーバメイト系防黴剤。ジチオー2-2′ービスベンズアミド等のジスルフィド 系防黴剤。キトサン、ポリグルコサミン、アミノグリコシド等の糖質系防黴剤。 天然のヒノキチオール等のトロポロン系防黴剤。オクタデシルアミン酢酸塩、ア ルキルジアミノエチルグリシン、ポリオキシアルキレンアンモニウム、塩化ベン ザルコニウム等の界面活性剤系防黴剤。8-オキシキノリン金属錯体、グルタミ ン酸誘導体の金属錯体、ナフテン酸金属錯体等の有機金属系防黴剤。

[0244]

上記化合物の中でも、アルコール系防黴剤、カルボン酸系防黴剤、エステル系防黴剤、ハロゲン系防黴剤、イソチアゾリン系防黴剤、ジスルフィド防黴剤、界面活性剤系防黴剤、パラクロロフェニルー3ーヨードプロパギルフォルマールジクロフルアミド及び2-ブロモー2-ニトロー1,3-プロパンジオール等の防



[0245]

上記防菌防黴剤は、安定化処理液において2種類以上を併用しても良い。

[0246]

また、上記防黴剤と共に以下に示す抗菌、除菌方法を併用しても良い。

[0247]

不溶性のリン酸ジルコニウム系化合物や銀を無機化合物に担持した銀系化合物、銅、亜鉛、銀等の金属イオンをゼオライトに担持した抗菌性ゼオライト、抗菌セラミックス等を使用した処理槽、ローラー又はフィルター等を併用しても良い。

[0248]

また、紫外線ランプ、超音波振動、通電処理などの一般的な抗菌方法を併用しても良い。また、抗菌フィルターなどを使用した除菌方法を併用しても良い。

[0249]

画像安定化剤としてはホルマリン、アルデヒド類あるいはメチロール尿素、又はヘキサメチレンテトラミンなどのホルマリン放出化合物を使用することができる。

[0250]

画像安定化剤の添加量は0.0001~0.01mol/lが好ましい。

[0251]

また、乾燥後の感光材料への静電気によるゴミの付着防止のために、スルホコハク酸ジオクチルエーテル、ラウロイルサルコシンナトリウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム等の帯電防止剤や、トリアジニルスチルベン系の蛍光増白剤等を含有することもできる。

[0252]

また、ジエチレングリコール、エタノール、エチレングリコール、N-メチルー2ーピロリドン、ブチルセルソルブ、 γ -ブチロラクトン、トリエタノールアミン等の有機溶剤を使用できる。

[0253]

また、キレート剤として、アミノポリカルボン酸、アルキルホスホン酸、アルキルスルホン酸及びホスホノカルボン酸等を添加することもできる。

キレート剤の添加量は0.00001~0.2 mol/1、好ましくは0.0 0001~0.02 mol/1が良い。

[0254]

更に、定着主薬の分解を防止するために、定着処理液に記載されている一般式 [V] [VI] [VII] に示される化合物下記(a)、(b)及び(c)のうち少なくとも1種類以上、または亜硫酸塩や重亜硫酸塩を分解防止剤として含むことが好ましい。

- (a) 下記一般式 [VI] で表される化合物
- (b) 下記一般式 [VII] で表されるアミノピリジン系化合物
- (c) 下記一般式 [V] で表されるポリエチレンイミン。

[0255]

ここで、化合物 (a) 又は (b) を用いる時は、水洗及び/又は安定化工程の処理液中各々 $0.001\sim1$ m o 1/1 の範囲で用いられることが好ましく、より好ましくは $0.002\sim0$. 1 m o 1/1 の範囲が良い。

[0256]

また、化合物(c)を用いる時は水洗及び/又は安定化工程の処理液中 $0.001 \sim 0.3 \, \text{mol/l}$ の範囲で用いられることが好ましく、より好ましくは $0.0005 \sim 0.1 \, \text{mol/l}$ の範囲が良い。

[0257]

また亜硫酸塩若しくは重亜硫酸塩を添加する場合の添加量は $0.0004\sim2$ mol/lの範囲で用いられることが好ましく、より好ましくは $0.0008\sim0.16$ mol/lの範囲が良い。

[0258]

また、pHを調整するためのpH緩衝剤を添加しても良い。

[0259]

安定化処理液のpHを一定の範囲内に保つために、酢酸、プロピオン酸、コハク酸、マレイン酸、グリシン、タウリン、グリコール酸等の有機酸をpH緩衝剤として使用しても良い。特に、 $pH4\sim8$ の範囲に緩衝能を有する緩衝剤(pKa=4~8の化合物)が好ましい。

[0260]

また、リンス液のpHは3~9が好ましく、より好ましくは4~8が良い。

[0261]

処理方法としては、上述した処理工程同様、含浸処理でも塗布処理であっても 良い。

[0262]

含浸処理の場合、連続処理における安定化処理液槽の補充量は感光材料 1 m^2 当り $25\sim2500\text{ m}$ l が好ましく、 $150\sim1800\text{ m}$ l がより好ましい。

[0263]

処理温度としては $30 \sim 45$ ℃が好ましい。また、処理時間は $150 \sim 10$ 分が好ましく、特に $300 \sim 5$ 分が好ましい。

[0264]

本発明に係る安定化処理液槽については、単槽、多段向流カスケード方式、多 段並流方式など任意の方式を採用することができるが、多段向流カスケード方式 が好ましい。

[0265]

多段向流カスケード方式では、安定化処理液槽が通常 2 槽以上あり、この最終槽に補充された液がオーバーフローすることにより順次前槽に流れ込む構造になっており、最前の槽から廃液を排出する構成となっている。この場合、感光材料の処理方向と逆の方向から処理液を流すことになるので最終槽の塩類濃度が最も低い構造となり、感光材料の塩類を段々と清浄な処理液で水洗することができる。このため、少量の処理液で流水水洗同様に感光材料の塩類を除去することができる。また、処理槽の数は 3 ~ 8 が好ましい。

[0266]

次に塗布処理の場合、塗布量は $1 \sim 3000 \, \text{ml/m}^2$ であれば良く、好ましくは $5 \sim 500 \, \text{ml/m}^2$ 、より好ましくは $10 \sim 300 \, \text{ml/m}^2$ が良い。

[0267]

処理温度は $10\sim70$ C であれば良いが、 $30\sim65$ C が好ましく、 $40\sim6$ 0 C がより好ましい。

[0268]

また、処理時間は10秒~5分、好ましくは10秒~2分、より好ましくは10秒~1分20秒が良い。

[0269]

塗布回数は $1\sim20$ 回行うことができ、好ましくは $1\sim12$ 回、より好ましくは $1\sim5$ 回行うことが望ましい。

[0270]

また、塗布処理の場合には、塗布ノズルやヘッドでの処理液の乾固、結晶化を 防ぎ、感材上へ均一に塗布するため、上述した処理工程同様に、乾燥防止剤、表 面張力調整剤及び粘度調整剤を添加することが好ましい。

[0271]

次に、本発明の処理方法について説明する。

[0272]

本発明の処理方法は、発色現像工程を含むハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法であって、発色現像工程は、発色現像主薬パート液を処理する工程と、アルカリパート処理液を処理する工程を有することを特徴とする。処理は塗布または含浸で行い、主薬パート液、アルカリパート処理液の其々の工程において同じでも異なっても良い。

[0273]

すなわち、発色現像工程において2液化された発色現像液を使用して感材を現像した後、続く後処理工程にて該現像で生じた銀を脱銀工程で酸化・溶解し、さらに水洗工程にて水洗除去するかまたは防黴剤や色素の安定化剤を含む安定化工程にて洗浄することにより一連の処理が行われる。また、通常は水洗工程の後に

、処理を終えた感光材料を乾燥させる乾燥工程を設けることもできる。また、本 発明の処理方法ではこれらの工程で処理した後、画像処理工程にて感材をスキャ ナで読みこみ画像処理を行う。

[0274]

ここで、脱銀処理工程は、基本的には、現像で生じた銀を漂白液により酸化する漂白工程と、酸化された銀を定着液により溶解可能な銀塩に変える定着工程とから構成されている。ただし、漂白工程と定着工程は、各々漂白液と定着液とを用いて別工程として処理することもできるが、漂白液と定着液とを混合し漂白と定着を同時に行うことができるようにした漂白定着液を用い、漂白工程と定着工程とを一体化して行うこともできる(漂白定着工程)。

[0275]

また、処理工程によっては、漂白工程、定着工程及び漂白定着工程を各々適宜組み合わせることができ、例えば漂白又は定着を行った後にさらに漂白定着液による漂白定着工程を設けることもできる。更に、後処理工程を行わずに画像処理工程を行うこともできる。すなわち、本発明の処理方法については、具体的には次のような手順を例示することができる。ただし、本発明の処理方法は、これらに限定されるものではない。

- 1) 発色現像-漂白-定着-水洗(安定)-乾燥-スキャン(画像処理)
- 2) 発色現像-漂白-定着-水洗(安定)-スキャン(画像処理)
- 3) 発色現像-漂白-定着-乾燥-スキャン(画像処理)
- 4) 発色現像-漂白-定着-スキャン(画像処理)
- 5) 発色現像-定着-漂白-水洗(安定)-乾燥-スキャン(画像処理)
- 6) 発色現像-定着-漂白-水洗(安定)-スキャン(画像処理)
- 7)発色現像-定着-漂白-乾燥-スキャン(画像処理)
- 8) 発色現像-定着-漂白-スキャン(画像処理)
- 9) 発色現像-定着-水洗(安定)-乾燥-スキャン(画像処理)
- 10) 発色現像-定着-水洗(安定)-スキャン(画像処理)
- 11)発色現像-定着-乾燥-スキャン(画像処理)
- 12) 発色現像-定着-スキャン(画像処理)

- 13)発色現像-漂白-水洗(安定)-乾燥-スキャン(画像処理)
- 14) 発色現像-漂白-水洗(安定) -スキャン(画像処理)
- 15) 発色現像-漂白-乾燥-スキャン(画像処理)
- 16)発色現像-漂白-スキャン(画像処理)
- 17)発色現像-漂白定着-水洗(安定)-乾燥-スキャン(画像処理)
- 18) 発色現像-漂白定着-水洗(安定)-スキャン(画像処理)
- 19) 発色現像-漂白定着-乾燥-スキャン (画像処理)
- 20)発色現像-漂白定着-スキャン(画像処理)
- 21) 発色現像-水洗(安定) -乾燥-スキャン(画像処理)
- 22) 発色現像-水洗(安定) -スキャン(画像処理)
- 23) 発色現像-乾燥-スキャン (画像処理)
- 24) 発色現像-スキャン (画像処理)

この中でも、好ましくは $1\sim20$ の工程が良く、より好ましくは1、2、 $4\sim6$ 、9, 10及び12の工程が良い。

[0276]

このように、発色現像工程の後に後処理工程を設けた方が、感材の透過率が向上するため、短時間でスキャンが完了するという、いわゆるスキャン適性が向上する。

[0277]

本発明の処理方法においては、発色現像工程は感材上に処理液を直接塗布する 方法や含浸処理をとるが、以降の処理についても従来の含浸処理であっても、塗 布処理であっても構わない。

[0278]

また、各工程間で、感材上に残った処理液を掻き取るスクイーズ処理を行って も良い(スクイーズ工程)。これにより次の塗布する処理液の浸透率を高めるこ とができる。また、含浸処理の場合には次槽に持ちこまれることを防止できるの で、処理効率も向上する。

[0279]

【実施例】

以下、実施例を以って本発明を詳細に説明する。ただし、本発明が下記実施例 に限定されるものではない。

[0280]

<製造例>

<主薬パート処理液の製造例>

CD-4:(4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アニリン1 硫酸塩

製造方法1

o l

室温下、マグネチックスターラーで攪拌

重亜硫酸カリウム

1. 05 mol

純水

6 1 5 m l

純水製造機:オルガノカートリッジ式純水機G-10C型にて製造

N-メチル-2-ピロリドン

1. 11mol

ジエチレングリコール

1. 03 mol

仕上がり液量

1 0 7 7 m l

中和: KOH(フレーク)

2.54 mol

上記KOHを徐々に添加,水浴で温度40度以下に制御

結晶化:15℃以下で15分以上放置

除去:5 Cの濾紙(保持粒径1 μ)で吸引濾過で硫酸カリウムを除去

除去後の液量は1000mlとした(CD-4として1.30mol/1)

仕上がり時のpH=7.2

硫酸イオン濃度の確認:イオンクロマトグラフィーで分析し、検出されないことを確認した。

[0281]

除去率100%:主薬とのモル比0.0

CD-4濃度の確認:液体クロマトグラフィーで分析し、CD-4 1.30

mol/lであることを確認した

製造方法2

主薬の溶解: (4-r > J-3-y + N-N-x + N-N-(2-y + N-x + N-N-x + N-x + N-x

m o l

重亜硫酸カリウム

0. 42 mol

純水

8 8 3 m l

これらをマグネチックスターラーで攪拌した。

[0282]

N-メチル-2-ピロリドン

0.44mol

ジエチレングリコール

0.41mol

T. S.

1075ml

中和: KOH(フレーク) 0. 8 2 m o 1 を徐々に添加した後、水浴で温度 4 0 度以下に制御した。

[0283]

結晶化:15℃以下で15分以上放置した。

[0284]

除去:5 Cの濾紙(保持粒径 1 μ)で吸引濾過で硫酸カリウムを除去した。

[0285]

除去後の液量:1000mlとした(CD-4として0.50mol/l)。

[0286]

仕上がり時のpH=7. 2とした。

[0287]

硫酸イオン濃度の確認:イオンクロマトグラフィーで分析し、硫酸イオンとして、0.10mol/l、除去率80%、すなわち主薬とのモル比0.20であることを確認した。

[0288]

CD-4 濃度の確認:液体クロマトグラフィーで分析し、CD-4 が 0.50 m o 1/1 であることを確認した。

[0289]

製造方法3

主薬の溶解:4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル) アニリン1 硫酸塩 0.20

m o 1

重亜硫酸カリウム

0.17mol

純水

9 5 6 m l

これらを室温下マグネチックスターラーで攪拌した。

[0290]

N-メチル-2-ピロリドン

0.18mol

ジエチレングリコール

0.16mol

T. S.

1 0 7 0 m l

中和: KOH(フレーク)

0.40mol

上記を徐々に添加した後、水浴で温度40度以下に制御した。

[0291]

結晶化:15℃以下で15分以上放置した。

[0292]

除去:5 Cの濾紙(保持粒径 1 μ)で吸引濾過で硫酸カリウムを除去した。

[0293]

除去後の液量1000ml(CD-4として0.20mol/1)とした。

[0294]

仕上がり時のpH=8.0とした。

[0295]

硫酸イオン濃度の確認:イオンクロマトグラフィーで分析し、硫酸イオンとして、0.10 mol/1、除去率50%、すなわち主薬とのモル比0.5であることを確認した。

[0296]

CD-4 濃度の確認:液体クロマトグラフィーで分析し、CD-4 0.20 mol/1 であることを確認した。

[0297]

製造方法4

主薬の溶解: 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-メタンスルホ ンアミドエチル)アニリン1.5硫酸塩

0.74 m o 1

重亜硫酸カリウム

0.91mol

純水

+

これらを室温下マグネチックスターラーで攪拌した。

[0298]

N-メチル-2-ピロリドン

0.95mol

ジエチレングリコール

0.89mol

T. S.

1 1 6 0 m l

中和:KOH(フレーク)

1. 83 m o 1

徐々に添加し、水浴で温度40度以下に制御した。

[0299]

結晶化:15℃以下で15分以上放置

除去:5 C の濾紙(保持粒径 1 μ)で吸引濾過により硫酸カリウムを除去した。

[0300]

除去後の液量は1000ml(CD-3として0.74mol/1)

仕上がり時のpH=7. 2とした。

[0301]

硫酸イオン濃度の確認:イオンクロマトグラフィーで分析し、硫酸イオンとし て、0.70mol/1 (除去率20%) すなわち主薬とのモル比0.2である ことを確認した。

[0302]

CD-3濃度の確認:液体クロマトグラフィーで分析しCD-3が0.74m o 1/1であることを確認した。

[0303]

分析条件

1) イオンクロマトグラフィー

 \cdot HPLC

日本分光(株)製

DG-980-50 デガッサ

PU-980 インテリジェントHPLCポンプ

LG-980-02 低圧グラジエントユニット

AS-950 インテリジェントオートサンプラ

CO-960 カラムオーブン

LCSS-905 システムステーション

・検出器

昭和電工(株)

Shodex CD-5 イオンクロマトグラフィ用電気伝導度検出器

・カラム

昭和電工(株)

Shodex ICI-5.24A

・溶離液

2.5 mM * o - フタル酸(東京化成(株)製)水溶液 p H 4.0(0.1 M*トリス (ヒドロキシメチル) アミノメタン (東京化成 (株) 製) 水溶液で調整)

- ·流量 1.2 m l /分
- ·温度 40℃
 - 2)液体クロマトグラフィー
- \cdot HPLC

日本分光(株)製

DG-980-50 デガッサ

PU-980 インテリジェントHPLCポンプ

LG-980-02 低圧グラジエントユニット

AS-950 インテリジェントオートサンプラ

CO-960 カラムオーブン

LCSS-905 システムステーション

・検出器

日本分光(株)製

UV-970 インテリジェントUV/VIS検出器

・カラム

日本分光(株)

Finepack SIL C18S

- 3. 75 mM燐酸(関東化学(株)製) p H: 4. 0 (水酸化カリウム (関東化学 (株) 製) で調整):アセトニトリル (関東化学 (株) 製=1:1
- ·流量 1.0ml/min
- ·温度 40℃
- ·塗布液構成

各実施例に用いられる塗布液の構成は上記製造例により得られた主薬パート処理液及びアルカリパート処理液を調整し、下記表1~3に示す通りとした。

[0304]

【表1】

主薬パート液構成

* N-メチル-2-ピロリドン**ジエチレングリコール

			ייאויי	表					
	A1	A2	A3	A4	AS	A6	A7	A8	6 8
純 水	+	+	+	+	+	+	+	+	+
CD-4·硫酸塩(g/L)	58.5	292.3	146.2	58.5	146.2	146.2	292.3	365.4	365.4
(mol/L)	0.2	1.0	0.5	0.2	0.5	0.5	1.0	1.3	1.3
重亜硫酸カリウム(g/L)	20.3	101.3	50.7	20.3	50.7	50.7	101.3	126.7	126.7
NMP(g/L)*	17.5	87.7	43.9	17.5	43.9	43.9	87.7	109.7	109.7
DEG(g/L)**	17.5	7.78	43.9	17.5	43.9	43.9	87.7	109.7	109.7
硫酸塩の除去工程	0	ı	ł	0	0	0	0	0	0
製造方法に記載した方法でCD- 4の硫酸塩を除去したときの硫酸 塩/CD-4のモル比	0.5	1.0	1.0	0.5	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0
製造方法に記載した方法でKOHを加え、次のpHに調整した	pH6.8	pH2.0	pH4.0	pH8.0	pH7.2	pH7.2	pH7.2	pH7.2	pH7.2
トータル液型	1000ml								
塗布量(ml/ml)	30	30	90	90	30	09	တ္တ	30	09
 	-	-	1	8	1	1	7-	-	2
現像主薬供給量(mol/㎡)	0.006	0.03	0.03	0.054	0.015	0.03	0.03	0.0375	0.15
	比較	比較	比較	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明

[0305]

アルカリパート液基本構成

【表2】

	表2	
アルカリパート液		
•	:溶解水	+
	:NaBr	0.024g
•••	添加剤	表別に記載
		水を加えて11に調整
		NaOH,H2SO4を加えて、表3に配
		載のpHに調整

[0306]

アルカリパート液構成

【表3】

							
			歪3				
			<u> 10</u>				
	pH緩衝剤	添加量	pka	pН	塗布量	塗布回数	
		(mol/l)		(-)	(ml/mi)	(回)	
B1	なし	-	_	13	160	1	比較
B2	なし	•	-	12	160	1	比較
B3	K2CO3(炭酸)	0.350mol/L	10.33	13.6	160	1	比較
B4	H3PO4	0.251mol/L	12.35	12.7	160	1	比較
B5	H3P04	0.251mol/L	12.35	12	160	1	比較
B6	H3P04	0.251mol/L	12.35	11.5	160	1	比較
B7 .	H2SiQ2(OH)2	0.71mol/L	13.1	12	160	1	比較
B8	(HOH4C2)3-N	0.71mol/L	7.9	12	160	1	比較
B9	K2CO3(炭酸)	0.71mol/L	10.33	12	160	1	本発明
B10	I -1	0.71mol/L	9.78	12	160	1	本発明
B11	I -3	0.71mol/L	9.87	12	160	1	本発明
B12	I-3	0.355mol/L×2	9.87	12	80	2	本発明
B13	I -3	0.474mol/L×3	9.87	12	53	3	本発明
B14	1-3	0.355mol/L×4	9.87	12	40	4	本発明
B15	1-4	0.71mol/L	10.26	12	160	1	本発明
B16	I -4	0.355mol/L×2	10.26	12	80	2	本発明
B17	1-4	0.474mol/L×3	10.26	12	53	3	本発明
B18	1-4	0.355mol/L×4	10.26	12	40	4	本発明
B19	I-4	0.71mol/L	10.26	11.5	160	1	本発明
B20	I -4	0.71mol/L	10.26	11	160	1	本発明
B21	I -15	0.71mol/L	9.62	12	160	1	本発明
B22	1-20	0.71mol/L	9.08	12	160	1	本発明
B23	1-3/1-4	0.355/0.355mol/L	9.87/10.26	12	160	1	本発明
B24	I-4/II-1	0.50/0.21mol/L	10.26/10.23	12	160	1	本発明
B25	I -4/ II -5	0.50/0.21mol/L	10.26/10.84	12	160	1	本発明
B26	I-4/II-6	0.50/0.21mol/L	10.26/10.27	12	160	1	本発明
B27	I-4/II-17	0.50/0.21mol/L	10.26/9.00	12	160	1	本発明
B28	1-4/Ш-1	0.50/0.21mol/L	10.26/9.12	12	160	1	本発明
B29	I -3	0.355mol/L×4	10.26	12	32	4	本発明
B30	I -3	0.355mol/L×4	10.26	12	64	4	本発明
B31	I -4	0.355mol/L×4	10.26	12	32	4	本発明
832	I -4	0.355mol/L×4	10.26	12	64	4	本発明
B33	П-1	0.71mol/L	10.23	12	160	1	本発明
B34	II-1	0.178mol/L	10.23	12	160	1	本発明

[0307]

比較処方

また、比較処方として、主薬パートとアルカリパートを混合した一般的な処理 剤を比較1とした。

・比較1 1液組成

溶解水 +

臭化ナトリウム 0.013 mol

ヒドロキシルアミン硫酸塩 0.03 mol

重亜硫酸ソーダ 0.014 mol

炭酸カリウム 0.28 mol

 $4-r \leq J-3-y \leq N-x \leq N-y \leq N-$

1硫酸塩 0.015 mol

水を加えて1L

KOH、硫酸でpHを10.15に調整

また、現像液のキット液として、通常供給されている、酸性の主薬パート液を 比較例として実施した。

[0308]

<実施例1>

評価内容 濃度の上昇及び画像再現性の評価

使用機材:塗布装置 スリットオリフィスコーターを使用

感材搬送方法に対してノズル巾25mm奥行き0.1mmのスリット用いる(搬送方法に対し)5mm/秒で感光材料を搬送しながら、塗布液を感材表面に供給する。

[0309]

薬液供給量の調整はノズルから排出される液量の調整で行なう。

[0310]

または、薬液供給量の調整は計量用の治具として固定ナイフを用いて、薬液の 塗布厚を調整して供給量の調整を行う。

[0311]

感光材料 感光材料としてAGFA Vista800を用いた。

[0312]

試験ピース ウエッジ露光したもの: (株) メステック製JIS III型感 光計を使用して色温度5500° Kで21段ウエッジ露光したものを用いた。

[0313]

実画:同一画像の2段アンダー、ノーマル、2段オーバーの露光状態でカメラ 撮影したものを用いた。

処理プロセス

①主薬パート塗布

10秒、50℃

②アルカリパート塗布

60秒、50℃

③現像停止液塗布

10秒、50℃

4)定着液塗布

70秒、50℃

⑤漂白液塗布

30秒、50℃

⑥安定液塗布

30秒、50℃

⑦乾燥

1分、60℃

⑧画像評価

現像停止液以降の処理液の処方は以下の通りとした。

[0314]

<処理液の調整>

<現像停止液>

クエン酸1水和物

1 0 0 g

水を加えて1 L

p H 1. 62 に調整

<定着液>

チオ硫酸アンモニウム塩

ノイ伽酸ノンモーリム塩

トリエチレンテトラミン

重亜硫酸アンモニウム

エチレンジアミン四酢酸

0.61mol

0.26mol

0. 175 mol

0.02mol

水を加えて1L

pH6.85に調整

<漂白液>

酢酸

1,3-PDTA第二鉄塩

臭化アンモニウム

硝酸アンモニウム

水を加えて1L

p H 4. 5 に調整

<安定液>

0.84mol

0.315mol

7 0 g

7 0 g

0.50m1

0.3g

0. 1 g

0.5g

6.0g

塩化ステアリルベンジルジメチルアンモニウム 0.04 g

ウェットール (中外写真薬品製)

ジチオー2.2 'ービスベンズメチルアミド

ヒドロキシ安息香酸プロピル

ジエチレングリコール

3 7 w t % H C H O

水を加えて1し

評価基準

評価方法①

濃度計X-Rite310TRを用いて、StatusMで測定し、特性曲線の 形状を評価して高濃度部、低濃度部の階調が得られていることを確認する。

[0315]

また、各色のDmax-Dmin濃度差△Dが≥0.8であるかどうかを確認した。

[0316]

評価方法②

仕上がった実画感材を、ノーリツ鋼機(株)製QSS3001Digital自現機を用いてスキャン後に、AdobeフォトショップVer. 6.0で画像調整を実施して、調整後の画像データをノーリツ鋼機(株)製QSS3001Digital自現機でプリント出力を行いC41プロセスと同等の仕上がりが得られるか否かを評価した。

〇: C41プロセス処理と同等画像

×: 画像は有るが、カラーバランスと画像の再現性が悪く、画像調整が不可なもの

××: 階調がなく再現性がないもの

・総合評価

上記評価方法に沿って評価を行い、下記の通り総合評価を行った。

[0317]

下記表4に上記試験の結果を示す

【表4】

<u> </u>	Γ						П	П							Γ																						П	П
			比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	本免明	本発明	本発明	本発明	本免明	本発明	比較例	比较别	形数和	砂砂石	比較例	比較例	比較如										
	総合評価		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	٧	4	٥	0	0	0	0			×	٥	×	x	×	٥	٥	٥	٥	٥	×	٥	×	×	×	×	×
		オーバー	٥	٧	٥	٥	٧	٥	٥	Δ	٧	٥	٥	4	◁	0	0	0	0	0	0	×	٧	٥	×	×	0	٧	٥	٥	٥	×	Δ	×	٧	×	۷	*
	逐	1/ユー/	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	4	٥	٥	0	0	0	0	0	0	×	٥	×	×	×	Δ	Δ	٧	₫	٧	×	٥	×	×	×	×	×
		アンダー	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	7	٥	4	0	0	0	0	0	0	×	×	×	×	×	Δ	Δ	٥	4	×	×	×	×	×	×	×	×
		၁	0.51	0.49	0.47	0.5	0.59	9.0	0.57	0.58	0.61	0.64	69.0	99.0	0.71	1.03	1.01	1.02	1.09	1.08	1.08	0.42	0.62	0.55	0.52	0.31	0.69	0.63	0.7	9.0	0.59	0.42	0.92	0.77	0.55	0.35	0.43	0.31
	ΔD	W	99.0	0.55	0.53	0.52	0.5	0.51	0.52	0.51	0.51	0.53	0.95	0.93	1.04	1.09	1.1	1.11	1.13	1.13	1.11	0.44	0.8	0.59	0.15	0.33	1.05	96.0	0.9	0.99	1.13	0.44	0.54	0.5	0.59	0.51	0.42	0.33
表4		Y	0.93	1.53	1.51	1.46	1.24	1.25	1.23	1.24	1.27	1.3	1.15	1.11	1.27	1.33	1.32	1.35	1.32	1.32	1.35	1	1.33	1.17	1.6	9.76	1.6	1.14	1.12	1.1	1.3	1	1.53	1.37	1.17	1.01	1.57	0.76
1.17.	8-QO	アルカリ液	-	B1	181	B1	B1	B1	181	B1	B1	B1	B15	B15	B15	B15	B15	815	815	B15	B15	B2	83	85	B7	88	89	B10	B11	B21	B22	82	B3	B4	B5	98	B7	88
	CD-A	主薬液	1液燃布剤	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7.	A8	A9	A1	A 2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A2	\$	42	A7													
	Sample No.		Ç	C2	ខ	2	cs	၁၁	C7	C8	60	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31	C32	C33	C34	C35	236

[0318]

_	_	_	_		_			,	_	_		_			_		_	
大學問	林鄉 題	本発明	本免明	本発明	本独明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	林樂明	本祭明	本発明	本発明	本発明	本免明	本発明	本発明
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	Ō	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.94	0.89	0.9	0.85	0.92	0.81	0.82	0.93	0.8	0.92	0.89	0.87	0.87	0.85	0.93	0.97	6.0	0.81	0.83
1.14	0.97	0.85	0.8	0.87	0.83	0.8	0.91	0.86	1.19	1.27	0.94	1.22	0.91	0.87	0.92	0.95	0.85	0.86
1.55	1.05	0.99	1.05	1.01	0.92	1.07	1.02	0.94	0.92	96.0	1.02	1.19	0.95	1.02	0.98	1.04	0.9	0.92
89	B10	B11	B12	B13	B14	B16	B17	B18	B19	B20	B21	B22	B23	B24	B25	B26	B27	B28
A7	A7	Α7	A7	A7	A7	A7	A7	A7	A7	A7	A7	A7	A7	A7	A7	A7	A7	A7
[C37	C38	C39	C40	2	C42	C43	C44	C45	C46	C47	C48	C49	C50	C51	C52	C53	C54	C55

[0319]

○:製品として十分に使用できるレベルであるもの

△:部分的に問題が見られるもの

×:製品として使用できないレベルであるもの

上記結果が示すように、本発明の発色現像液を用いることによりアンダー、ノーマル、オーバーいずれの露光状態であっても、品質の良い画像を得ることが可能であることが確認された。

<実施例2>

評価内容:濃度の上昇及び画像再現性の評価

使用機材

主薬液の塗布:キヤノンBJプリンターを使用して塗布試験を実施。

BJC-210Jプリンターを用いて、BX-3インクカートリッジに主薬パートを詰替えて塗布を実施した。

[0320]

その後、塗布媒体をB J クロスに設定、印刷品位ファイン、誤差拡散モードで 吐出し、塗布量は $3.7 \,\mathrm{m}\,1\,/\mathrm{m}\,2$ とした。

[0321]

アルカリ液の途布

塗布装置:スリットオリフィスコーターを使用。

感材搬送方法に対してノズル巾25mm奥行き0.1mmのスリット用い、(搬送方法に対し)5mm/秒で感光材料を搬送しながら、塗布液を感材表面に供給する。

[0322]

薬液供給量の調整はノズルから排出される液量の調整で行う。または、薬液供給量の調整は計量用の治具として固定ナイフを用いて、薬液の塗布厚を調整して供給量の調整を行なうようにした。また、塗布部は開放状態とした。

[0323]

感光材料:感光材料としてはKodak製MAX Beauty 400を用いた。

[0324]

試験ピース:ウエッジ露光したもの: (株) メステック製JIS III型感 光計を使用して色温度5500° Kでウエッジ露光したものを用いた。

[0325]

実画:同一画像の2段アンダー、ノーマル、2段オーバーをカメラで撮影した

・塗布液の調整

漂白液以降の組成は実施例1と同様にした。

漂白液以降の組成は処理による劣化を以下の補充液で補う事も出来る。

<漂白補充液>

酢	酸
ĦH	芦 久

1, 3-PDTA第二鉄塩

臭化アンモニウム

硝酸アンモニウム

水を加えて1し

р Н 3. 5 に調整

<定着補充液>

チオ硫酸アンモニウム塩

重亜硫酸アンモニウム

トリエチレンテトラミン

エチレンジアミン四酢酸

1. 2 m o l

0. 45 mol

100g

100g

1. 22 m o l

0. 52 m o 1

0.35mol

0. 04 m o 1

水を加えて1L

pH6.85に調整

<安定補充液>

塩化ステアリルベンジルジメチルアンモニウム 0.04 g

ウェットール(中外写真薬品製)

ジチオー2.2 'ービスベンズメチルアミド

ヒドロキシ安息香酸プロピル

ジエチレングリコール

3 7 w t % H C H O

水を加えて1L

処理方法

①主薬パート塗布 30秒、50℃

 $0.50 \,\mathrm{m}\,\mathrm{l}$

0.3g

0. 1 g

0.5g

6. 0 g

②アルカリパート塗布 45秒、50℃

③漂白液含浸処理 45秒、38℃

④定着液含浸処理 90秒、38℃

⑤安定化液処理 90秒、35℃

6)乾燥

⑦画像評価

・評価基準

評価方法① 濃度計X-Rite310TRを用いて、StatusMで測定し、特性曲線の形状を評価して高濃度部,低濃度部の階調が得られていることを確認する。

[0326]

各色のDmax-Dmin濃度差△Dが≥0.8であるかどうかを確認した。

[0327]

評価方法② 仕上がった実画感材を、ノーリツ鋼機(株)製QSS3001Digital自現機を用いてスキャン後に、AdobeフォトショップVer.6.0で画像調整を実施して、調整後の画像データをノーリツ鋼機(株)製QSS3001Digital自現機でプリント出力を行い、C41プロセスと同等の仕上がりが得られるか否かを下記の通り評価した。

○: C41プロセス処理と同等画像

×:画像は有るが、カラーバランスと画像の再現性が悪く、画像調整が不可なもの

××: 階調がなく再現性がないもの

・総合評価

上記評価方法に従って総合評価を下記の通り行った。

[0328]

○:製品として十分使用できるレベルであるもの

△:部分的に問題が見られるもの

×:製品として耐えられないレベルであるもの

上記試験結果(総合評価)を下記表5に示す。

[0329]

【表5】

i					1_									Ī	Ţ					Ī			Ī		-			Π	Γ	Γ
				的命人	を続く	比較例	比較例	比較例	比較例	比較何	比較何	比較例	西は土	下 歌鱼	比較例	计整体	大學問	本条品	大学品	本条明	本条明	本条明	本然明	大學品	本条明	本独明	本党明	大松园	本祭明	本無明
		総合葬価	<u>l</u>	٥	۵	×	×	◁	×	⊲	◁	٥	4	×	٥	×	0	0	С	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
			ナーバー	I '	٥	٥	٥	٥	×	⊲	٥	٥	⊲	٥	٥	₫	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		東國	1/2-/	₫	٥	×	×	٥	×	٥	٥	۵	۵	×	٥	×	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	o	0
			アンダー	×	×	×	×	×	×	4	⊲	٥	⊲	×	٥	×	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
			0	9.0	69.0	0.62	0.65	0.59	0.51	0.72	0.78	0.69	0.72	0.59	. 0.87	0.51	0.97	0.99	0.91	0.92	1.12	1.26	6.0	96.0	0.95	0.94	0.84	6.0	0.85	0.94
		Q∇	Σ	0.67	0.65	0.54	0.55	0.65	0.43	0.94	0.92	0.95	-	0.58	0.62	0.63	1.04	1.06	0.95	0.99	1.34	1.4	96.0	1.24	0.93	0.97	0.84	6.0	0.86	0.92
			٨	0.87	1.37	0.97	1.07	1.39	0.86	1.05	1.07	1.05	1.19	1.42	1.26	0.71	1.34	1.11	1.25	1.11	1.54	1.6	1.22	1.17	1.05	1.07	6.0	1.01	0.95	1.06
	表	g-Q2	アルカリ液		B1	B2	B5	B7	98	B10	B11	B21	B22	81	B4	B8	89	B10	B11	B15	B19	B20	B21	B22	B23	B24	B29	B30	B31	B32
		CD-A	主要液	1液漆布剤	A2	A2	A2	¥2	A2	AZ	A2	A2	A2	A7	A7	A7	A7	A7	A7	A7	A7	A7	A7	A7	A7	A7	A7	A7	A7	A7
		Sample No.		01	02	വ	04	05	90	07	08	60	D10	011	D12	013	D14	015	D16	017	D18	019	D20	021	D22	023	D24	025	D26	027

[0330]

同表に示すように、感材の種類を違えて、様々な露光条件としても、本発明の 発色現像液を用いることにより常に良好な画像を得ることができることが確認で きた。

[0331]

なお、本発明の実施形態は塗布による方法に限定されるものでなく、含浸による方法に使用してもよい。

[0332]

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の発色現像液によれば、種々様々な感材に対応可能となりかつ作業性も向上し、得られる画像の画質そのものも向上することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 種々様々な感材に対応可能で、かつその作業性も向上し、得られる画像の画質そのものも向上することが可能なハロゲン化銀カラー写真感光材料の発色現像液を提供すること。

【解決手段】 発色現像主薬を含み p H>7である第1の処理液と、アルカリ剤と、 p K a が 9 以上 1 2 以下の下記一般式(I)~(I I I)に示される化合物を少なくとも一種含み、 p H<13.5である第2の処理液とを含む発色現像液を用いて処理を行う。

【化1】

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2002-318712

受付番号

50201653169

書類名

特許願

担当官

第四担当上席 0093

作成日

平成14年11月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年10月31日

特願2002-318712

出願人履歴情報

識別番号

[000211097]

1. 変更年月日

1990年 8月17日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋本町4丁目6番2号

氏 名 中外写真薬品株式会社